



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

100

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb. 750.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_J .
Au-dessus de 100°.	> 100°
Au dessous de 100°.	< 100°

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, ENGEL, A. GAUTIER, M. HANRIOT.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER,
COPAUD, A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ,
DUFOIT, J. DUPONT, FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLING,
LESPIEAU, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR,
VÈZES, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1900

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

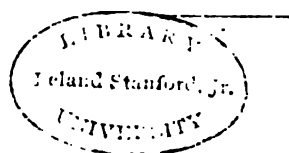
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain,

1900

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societatii de Stiinta.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie.	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie.	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie.	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. ang. Ch.</i>
Archiv der Pharmacie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeon- tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
The journal of the American chem. Society.	<i>Am. chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science	<i>Am. J. of sc.</i>
Society of chemical Industry.	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>



Q 60937

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. LE MEUR, pharmacien, à Pontrieux (Côtes-du-Nord);

M. BOUTEMY, pharmacien, à Marcoing (Nord).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BOUGAULT, chef de laboratoire à la pharmacie centrale des Hôpitaux, 47, quai des Tournelles, présenté par MM. GRIMBERT et BÉHAL :

M. Émile SEVERIN, 41, rue des Écoles, présenté par MM. BÉHAL et CHARON ;

M. PERRET, préparateur à la Faculté de médecine, présenté par MM. HÉBERT et HANRIOT ;

M. MOOG, préparateur à la Faculté de médecine, présenté par MM. HÉBERT et HANRIOT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le trente-septième fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Wurtz et Friedel ;

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Fernbach.

M. DELÉPINE désigne par le nom de sulfate de méthylène une combinaison de formule SO^+CH_2^+ , obtenue par l'action du trioxy-

Dépenses.

Secrétaire.....	4,500
Agent	1,000
Loyer	600
Bibliothèque.....	1,200
Bibliothécaire.....	300
Conférences	200
Rédaction.....	5,000
Tables.....	1,500
Table décennale.....	5,000
Ports.....	1,800
Abonnements aux journaux scientifiques	500
Jetons aux rédacteurs	500
Jetons aux membres.....	1,100
Recouvrements	250
Étrennes.....	180
Prix Nicolas Leblanc	250
Impression (150 feuilles)	16,950
Amortissement de la dette.....	2,000
Souscription pour un médaillon de M. Scheurer-Kestner..	1,000
Jetons aluminium	500
Dépenses imprévues et frais divers.....	1,310
Total	45,640

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Sur la présence normale et la localisation de l'arsenic dans les organes des animaux; par M. Armand GAUTIER.

Diverses circonstances m'ont conduit à étudier l'action des préparations arsenicales sur l'économie; j'ai observé, en particulier, que l'acide cacodylique $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}^2\text{H}$, obtenu par Bausen en 1843, acide resté depuis sa découverte sans emploi, jouissait d'une efficacité remarquable contre certaines maladies spécifiques (anémies, malaria, goitre, phthisie), quoique toutes les propriétés vénéneuses et même chimiques de l'arsenic aient disparu dans ce produit très

double qui contient cependant 54,3 0/0 d'arsenic métalloïdique. Depuis ma communication de juin dernier faite à l'Académie de médecine, l'acide cacodylique se fabrique en France à l'état de pureté, et se vend par centaines de kilogrammes.

Au cours de ces études, j'ai été conduit à me demander par quel mécanisme l'arsenic agit sur l'économie. Diverses considérations m'ont conduit à penser qu'il se fixe peut être sur les matières nucléiniques, où il remplacerait sans doute en partie le phosphore. D'autre part, tenant compte de ce fait que, dans les maladies de la glande thyroïde, en général le traitement arsenical et iodé est favorable; me souvenant aussi que l'iode et l'arsenic s'accompagnent souvent dans la nature; tenant compte enfin de ce fait que l'iode existe à l'état normal, en assez grande abondance, dans la glande thyroïde, j'ai pensé qu'il pouvait se faire que l'arsenic fût un des principes constitutifs de cette glande, au même titre que l'iode, et qu'on trouvât peut-être normalement aussi ce singulier élément dans quelques autres tissus de l'économie.

C'est ce que mes recherches viennent de confirmer.

J'ai découvert que l'arsenic existe en effet, normalement et en plus petites proportions dans le thymus et le cerveau, enfin à l'état de traces dans la peau, les cheveux et les poils.

L'existence de l'arsenic normal chez les animaux paraît contredire toutes les données de la toxicologie. Des milliers d'expertises ont été faites sur l'homme sans rencontrer d'arsenic dans ses organes. Ces faits s'expliquent d'une part par les imperfections des méthodes ordinairement employées pour détruire les matières organiques (Cl ; $\text{ClO}_3\text{K} + \text{HCl}$; Attaque par l'eau régale et distillation, etc.), méthodes qui, en raison du dégagement des corps chlorés volatils, font perdre entièrement ou partiellement, les faibles quantités d'arsenic.

Ils s'expliquent d'autre part par cette considération que l'arsenic d'après les expériences que je vais faire connaître, est absent de la plupart des organes humains. On ne le rencontre que dans la thyroïde, le thymus, le cerveau et sous forme de traces dans les os et dans la peau. Je fais mes réserves pour les organes que je n'ai pas encore examinés.

J'ai cherché inutilement l'arsenic dans 100 à 200 gr. des organes suivants :

Foies de mouton, de chien, de porc, de veau;

Rate de chien, de bœuf;

Reins de porc;

Capsules surrénales de bœuf.

Glande pituitaire du mouton;
 Chair de chien;
 Muqueuse stomacale;
 Testicule humain;
 Sang de porc (250 gr. défibriné).

L'arsenic a toujours été absent de ces organes, ou, s'il s'y trouvait, il y était dans un état de dilution si extrême, que ma méthode qui permet de retrouver encore un centième de milligramme d'arsenic dans 100 grammes de tissus, n'en a pas donné trace.

L'arsenic est, au contraire, constant dans la glande thyroïde, et quoique sa quantité soit faible j'ai pu, dès le début de ces recherches, le retrouver dans 5^{sr},2 seulement de glande thyroïde fraîche de chien.

45 gr. de thyroïde de porc fraîche m'ont donné un anneau d'arsenic pesant environ 0^{msr},3. Soit 0^{msr},67 pour 100 gr. d'organe frais ou près de 7 dixièmes de milligr. par kilogr. C'est environ 3 milligr. par kilogr. de glande sèche.

100 gr. de thyroïde de mouton m'ont donné un anneau d'arsenic pesant 0^{msr},05; ce qui répond à 2 milligr. d'arsenic par kilogr. de glande sèche.

Tous ces nombres sont très sensiblement faibles, ayant reconnu depuis une petite imperfection à ma méthode.

Après l'avoir corrigée, j'ai opéré sur 127 gr. de glande thyroïde humaine provenant de six individus n'ayant pris aucun médicament métallique, ni surtout arsenical durant leur maladie. J'ai obtenu un anneau d'arsenic pesant près d'un milligramme (0^{msr},95).

Toutes ces expériences ont été vérifiées en les répétant en double avec du foie de mouton, totalement exempt d'arsenic, comme témoin. On le traitait comme la thyroïde. Toutes les expériences témoin ont donné des résultats négatifs.

L'arsenic existe donc normalement dans la glande thyroïde des animaux herbivores ou carnivores. Chez l'homme, nous avons trouvé environ 1 milligr. pour 127 gr. soit 1/127000^e du poids de la thyroïde fraîche. Cette petite quantité suffit à l'accomplissement des fonctions de la glande, fonction importante et qui est en rapport avec la présence constante de l'arsenic dans cet organe spécifique, car pas de thyroïde sans arsenic, et pas de santé sans thyroïde.

La glande trouve sans doute cet élément important dans les aliments qui nous le fournissent, à un état de dilution extrême.

Stein (1) a reconnu, en effet, sa présence dans beaucoup de végétaux : paille de seigle, pommes de terre (tubercules), navets, choux, etc. Je viens de le trouver moi-même dans quelques aliments animaux, en particulier dans le lait.

L'arsenic existe en quantité considérable dans la glande thyroïde, en quantité plus faible dans le thymus et le cerveau, à l'état de traces dans la peau. Sous quelle forme existe-t-il dans ces organes ?

J'ai pensé que, vu les analogies chimiques, l'arsenic devait se trouver dans la thyroïde surtout sous forme de nucléines arsenicales formant le noyau des cellules (*kernucléines*) ou les granulations basophiles du protoplasma (*paranucléines*). Il pourrait aussi faire partie de certaines lécithines.

Pour m'assurer de l'existence de l'arsenic dans la nucléine de la thyroïde, j'ai séparé ces nucléines grâce à la digestion pepsique. Elle peptonise, on le sait, les albuminoïdes du protoplasma tandis que les nucléines restent dans le résidu. J'ai donc fait digérer 100 gr. de glande thyroïde de mouton fraîche et hachée, avec 0^{sr},5 d'une liqueur pepsique. Après 54 heures à 38°, il restait un magma formé des substances indigestibles, parmi lesquelles on distinguait une matière pulvérulente gris de fer que j'ai reconnu être très iodée. Les peptones formées et le résidu furent séparés par filtration. Je m'assurai que les peptones ne contenaient pas trace d'arsenic. Le résidu fut mis à digérer à 38° avec de l'ammoniaque étendue de 40 volumes d'eau pour dissoudre les nucléines; on filtra et précipita la liqueur par l'acide acétique. Les nucléines ainsi séparées, que je reconnus être très riches en iode (2) furent recueillies sur un filtre, lavées et séchées. 1^{sr},21 de ces nucléines, pesées à l'état sec, quantité que j'avais extrait de 100 gr. de thyroïde humide, donnèrent un très bel anneau d'arsenic.

Il existe donc, à l'état normal, dans la thyroïde, et, en plus faible proportion dans le thymus, le cerveau, la peau, des nucléines arsenicales, des *arsenucléines*, aptes à se dédoubler par les acides en *acides arsenucléiques* et en albuminoïdes. Ces acides arsenucléiques (et les arsenucléines elles-mêmes) si on leur applique les observations de Lilienfeld sur les leuconucléines phosphorées ordinaires, se comporteraient comme des ferments. Leur présence constante dans la glande thyroïde normale fait comprendre la nécessité de la médication arsenicale lorsque la maladie ou la destruction de la glande prive en partie ou en totalité l'économie

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 51, p. 302; t. 53, p. 37.

(2) Deux milligrammes suffirent pour doser cet élément.

de l'arsenic qui lui est nécessaire. Alors apparaissent en particulier les troubles du myxœdème qui frappent, on le sait, spécialement la thyroïde, le cerveau et la peau, c'est-à-dire les trois organes où j'ai observé que l'arsenic existe toujours à l'état normal.

La constatation de l'existence de l'arsenic normal dans l'économie animale n'est pas importante seulement en ce qu'elle fournit la preuve, tirée de la présence constante de l'arsenic dans la thyroïde, le cerveau et la peau, des relations étroites, chimiques et fonctionnelles, qui unissent ces trois organes. Cette constatation établit aussi l'influence que sont aptes à exercer sur le fonctionnement de la vie animale des doses presque infinitésimales de certains éléments actifs. Une glande thyroïde humaine contient environ 0^{mg},17 d'arsenic. Pour un homme du poids moyen de 67 kilos, ces 17 centièmes de milligr. représentent 1/400 000 000^e environ de la masse totale. Ce quatre cent millionième (et chez d'autres espèces animales, un milliardième à peine) suffit pour que la glande fonctionne normalement et que la santé se maintienne. Elle dépérit dès que l'arsenic disparaît.

Il se dégage de ces recherches une remarque plus importante encore, à savoir que des fonctions spécifiques plus ou moins latentes, se poursuivent dans nos organes grâce à la présence de certains éléments spécifiques dont la majeure partie reste peut-être encore ignorée.

Parmi ceux de ces éléments que je tire, et que nous connaissons déjà, je citerai le manganèse, principe du ferment oxydant, d'après M. Bertrand; l'iode, élément spécifique qui fonctionne dans la thyroïde; l'arsenic que je viens de trouver, dans les nucléines arsenicales; le fluor, qu'on rencontre dans les cellules osseuses. Il y a donc lieu de rechercher aujourd'hui dans chaque organe, et grâce aux méthodes les plus délicates, les divers éléments que l'on peut raisonnablement penser pouvoir être aptes, en se substituant comme les précédents à leurs analogues chimiques, à modifier le fonctionnement des organes en raison de certains besoins spécifiques; tels seraient le sélénium à la place du soufre; le soufre négatif se substituant à l'oxygène; le cuivre, le zinc, le manganèse, remplaçant le fer; le phosphore, l'arsenic, le vanadium lui-même, jouant le rôle de l'azote dans des molécules plus ou moins complexes. C'est toute une chimie biologique nouvelle pleine de promesses pour l'avenir.

J'ai à peine besoin de remarquer ce qui découle de ces considérations au point de vue de l'étiologie et de la thérapeutique des maladies.

Enfin les toxicologistes auront, au point de vue des expertises médico-légales, à tenir compte de ces observations qui établissent l'existence normale de l'arsenic dans certains organes, mais aussi son absence complète de la majeure partie des tissus et du sang des animaux.

En terminant, j'ajouterai, pour ceux qui voudraient répéter ces observations, que la recherche de l'arsenic dans les organes doit être faite, non par les méthodes trop souvent employées qui entraînent avec les vapeurs chlorées et peut perdre une grande partie de l'arsenic mais par celle beaucoup plus sûre que j'ai décrite, en 1876 (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 8, p. 384) méthode à laquelle j'ai apporté, au cours du présent travail, de nouveaux perfectionnements (1).

N° 2. — Sur les malates et tartromalates; par M. Ch. ORDONNEAU.

Les malates qui font l'objet de cette note ont été retirés du tartrate de chaux brut extrait des résidus de distillation des vins. Ce tartre est un mélange de tartrate de chaux et de tartromalate de chaux. On ne trouve du malate de chaux que dans les tartres retirés des vins provenant de raisins de maturité insuffisante. Le procédé employé pour obtenir le maximum de rendement en malate a été indiqué dans le bulletin (2).

Tartromalate de chaux aiguillé α. — Il se prépare à l'état de pureté en traitant le tartrate de chaux brut par l'eau bouillante. Le liquide filtré en fournit après refroidissement de 12 heures, 5 à 6 grammes par litre. Au microscope il paraît en longues aiguilles soyeuses.

Séché à l'air il contient de 9 à 10 H²O.

Séché à 100° il a donné 17.15, Ca. soit 6H²O. Théorie pour C⁴H⁴O⁴Ca + C⁴H⁴O⁵Ca + 6H²O, 17.09 0/0.

100 cc. eau distillée en dissolvent 0 gr. 27 à 20°, mais ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante qui le décompose d'ailleurs partiellement.

On obtient aussi ce sel en mélangeant poids égaux d'acide tartrique et malique, saturant par l'ammoniaque et précipitant la solution par l'acétate de calcium versé d'un seul coup et en excès.

C'est un sel peu stable que l'acide acétique faible décompose en

(1) Voir *Comptes rendus*, t. 423, p. 936.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 6, p. 261.

ses éléments tartrate et malate de chaux, même en présence de chlorure de calcium. Aussi la dissolution de ce sel dans l'acide chlorydrique fournit avec l'acétate de calcium un précipité de tartrate de chaux intégral et sans malate.

Sa forme cristalline permet de le retrouver rapidement dans le tartrate de chaux brut, un examen microscopique suffit.

Malate de chaux α . — On prépare ce sel en traitant le tartrate de chaux brut à l'ébullition par une solution d'acide tartrique en quantité suffisante pour déplacer l'acide malique. On emploie à cet effet une solution acide obtenue en traitant le tartrate de chaux brut par l'acide sulfurique. On filtre, on ajoute peu à peu un lait de chaux tant qu'il se précipite du tartrate de chaux, puis on sature en léger excès. Il se précipite du tannin, du phosphate d'alumine, etc. Le liquide filtré est abandonné à la cristallisation pendant plusieurs jours. On peut évaporer la liqueur et le malate cristallise pendant l'ébullition et l'évaporation. Pour avoir ce sel tout à fait pur il faut le transformer en bimalate qui purifié par cristallisation est précipité par un alcali.

Le malate de chaux α contient 19.10 0/0 de Ca, lorsqu'il est séché à 100°. Sa formule est donc $C^4H^4O^5Ca + 2H^2O$; théorie 19.20 pour $2H^2O$ à 20°, 100 cc. eau distillée dissolvent 0 gr. 96 de sel; à 100°, 0 gr. 68.

Acide tartromalique α . — On le prépare en dissolvant à chaud l'acide tartrique dans un excès d'acide malique en solution saturée. La liqueur cristallise rapidement. Les cristaux exprimés et desséchés avec du papier buvard correspondent assez bien à la formule $C^4H^6O^6 + C^4H^6O^5$.

0 gr. 10 en effet sont saturés par 1 cc. 40 solution alcaline normale, théorie 1 cc. 42.

2 gr. dissous dans l'eau fournissent par l'acétate de calcium 1 gr. 73. Tartrate de chaux théorie 1 gr. 82.

On réussit bien avec l'acide malique extrait du bimalate par ébullition en solution concentrée.

On obtient le même racémique en traitant 10 gr. malate de chaux α par 7 gr. 50 acide tartrique en solution. On fait bouillir, on passe et presse le dépôt de tartrate de chaux, on le lave à l'eau. Les liqueurs réunies sont filtrées et évaporées à 22 gr. environ. Les cristaux se forment rapidement.

L'acide tartromalique α saturé par de l'ammoniaque et traité par un excès d'acétate de calcium c'est-à-dire en liqueur neutre fournit le tartromalate de chaux α . L'acide en solution, traité directement par

complète, au delà le malate β se précipite. On fait bouillir, on passe rapidement au travers d'une toile, on comprime, on lave le sel plusieurs fois avec de l'eau chaude afin d'éliminer le bimalate et l'acide malique qui le souillent, on le fait sécher. L'eau mère mêlée à l'eau de lavage en fournit de nouveau par évaporation. L'eau mère de plusieurs opérations successives abandonnée à la cristallisation fournit du bimalate, la dernière eau mère évaporée représente une solution d'acide malique qu'on peut amener à cristallisation, elle contient environ 4 0/0 de bimalate de chaux pour 100 d'acide malique pur.

L'acide malique ainsi préparé fournit avec l'acide tartrique de l'acide tartromalique α .

Le malate de chaux β fraîchement préparé transformé en tartromalate de chaux fournit un sel double en plaques rhombiques bien différent de celui fourni par le malate α et beaucoup plus stable.

Ainsi, en prenant 2 gr. 50 tartrate de chaux et 2 gr. 50 malate de chaux α en les dissolvant dans 5 cc. acide chlorhydrique dilué au 1/10 et ajoutant 20 cc. de solution saturée d'acétate de calcium on obtient 2 gr. 50 de tartrate de chaux pur; c'est-à-dire que le malate α reste en solution. Si on remplace le malate α par le malate β , on obtient un précipité de 4 gr. 47 de sel, c'est-à-dire que le malate est précipité à l'état de sel double (théorie 4 gr. 50). Si on ajoute 5 cc. acide acétique à la dissolution chlorhydrique et qu'on précipite par l'acétate de calcium à l'ébullition, il y a dissolution partielle et non décomposition, car la liqueur filtrée fournit par refroidissement une abondante cristallisation de tartromalate de chaux en plaques β différent de celui du tartre brut.

Le malate de chaux β , dissous dans l'acide chlorhydrique et saturé d'ammoniaque, fournit au bout de 24 heures du malate de chaux α en cristaux limpides.

Le malate β transformé en bimalate de chaux par l'acide sulfurique dilué m'a fourni du bimalate ordinaire correspondant au malate α , car il fournit du tartromalate aiguillé α .

Tartromalate de chaux en plaques β . — Ce sel correspond au malate β . On l'obtient à l'état de pureté en dissolvant dans l'acide chlorhydrique dilué une molécule de tartrate et un peu plus d'une molécule de malate β fraîchement préparé, c'est-à-dire poids égal de chaque, précipitant par une solution d'acétate de calcium en une seule fois. Pour 10 cc. HCl à 18° Baumé, il faut employer 40 cc. de solution d'acétate de chaux à 18° Baumé. 1 gr. de tartrate fournit ainsi 1 gr. 79 de tartromalate pur. L'excès de malate reste en solution.

Ce sel possède la même formule que le sel α . Séché à 100° il contient $6H^2O$.

Le procédé d'analyse à l'acétate de calcium ne peut donc pas doser le tartrate de chaux que contient ce sel, mais je n'ai jamais pu constater sa présence dans le tartre brut ni dans les raisins verts de divers cépages qui fournissent exclusivement le tartromalate α .

Acide tartromalique β . — Ce racémique a été extrait des cuves de cristallisation à l'usine de Thann en 1890. Il a été retiré de produits tartriques que j'avais fournis et qui contenaient plus de 150/0 de malate de chaux.

L'échantillon que j'ai reçu alors est en cristaux limpides inaltérables à l'air.

0 gr. 10 saturent 1 cc. 40 de solution normale; théorie, pour 53 tartrique et 47 malique 1 cc. 405. 3 gr. saturés exactement par l'ammoniaque avec 30 cc. eau et additionnés de 9 cc. solution saturée acétate de calcium, ont fourni 4 gr. 98 tartromalate en plaques possédant tous les caractères du sel β .

L'acide tartrique dosé sous forme de bitartrate de potasse m'a fourni 55.05 acide. Théorie, 52.8. Il y a donc un léger excès dû probablement à la difficulté d'en séparer totalement le bimalate de potasse.

Le bimalate de chaux que l'on retire de cet acide, en éliminant d'abord l'acide tartrique par la potasse, reproduit le tartromalate α avec l'acide tartrique de l'acide tartromalique lui-même.

En résumé : il existe deux malates neutres de chaux gauches de même formule :

Le malate α qui fournit avec l'acide tartrique droit de l'acide tartromalique α et du tartromalate de chaux aiguillé peu stable.

Le malate β qui fournit dans les mêmes conditions l'acide tartromalique β et le tartromalate de chaux en plaques plus stables.

Ces deux malates ne m'ont fourni qu'un seul bimalate correspondant au sel α .

Le bimalate de chaux en solution concentrée se décompose au delà de 80° en fournissant du malate de chaux β et de l'acide malique α .

Il doit exister un acide malique β qui se trouve dans le racémique de Thann et qui correspond au malate β . On le retrouve aussi dans la solution chlorhydrique à froid de ce malate, cependant je n'ai pas pu l'obtenir avec le malate β qui traité par l'acide sulfurique m'a fourni l'acide α , mais ce malate β n'était pas fraîchement préparé et j'ai remarqué qu'à la longue le malate β se transforme en sel α .

Le malate de chaux α est transformé en malate β en passant par le bimalate que l'on fait bouillir en solution contenant moins de 7 fois son poids d'eau. Le malate β se dépose.

Le malate β est transformé en malate α par dissolution chlorhydrique et précipitation par l'ammoniaque ou par transformation en bimalate qui est précipité par un lait de chaux en solution bouillante.

Ces caractères du bimalate de chaux expliquent les difficultés relatées par les fabricants d'acide tartrique qui ont constaté que l'acide malique est très difficile à séparer de l'acide tartrique et s'accumule dans les eaux mères.

Si l'acide malique se trouve dans le tartre brut exclusivement sous forme α , il existe en partie dans les eaux mères de cristallisation sous forme β , produit pendant le travail de préparation et surtout d'évaporation des solutions en sorte que la précipitation de l'acide tartrique des eaux mères est accompagnée de celle de l'acide malique qui est ainsi remis en travail et porte préjudice aux cristallisations.

En outre, le procédé de dosage des tartres par l'acétate de calcium que j'ai indiqué autrefois dosant le malate β comme tartrate, peut fournir des erreurs considérables s'il est utilisé pour le dosage des eaux mères de certaines fabriques d'acide tartrique, c'est-à-dire de celles qui utilisent les tartrates retirés des vinasses de distillation de vin.

Le dosage du malate de chaux dans le tartre brut peut se faire par le procédé suivant que je crois utile de fournir.

On prend 2 gr. de tartre finement moulu que l'on verse dans une capsule de nickel contenant 100 cc. eau bouillante. Après quelques minutes on filtre chaud, on lave et la liqueur est évaporée rapidement dans la capsule jusqu'à 20 cc. environ. On retire du feu, on y ajoute 2 cc. d'acide acétique, on agite pour faciliter le dépôt de tartrate de chaux, on laisse refroidir. On filtre, on lave de façon à obtenir 40 cc. environ de liqueur. On concentre jusqu'à 10 cc. environ et on y ajoute 75 cc. alcool à 92.96 : on agite, il se forme un précipité de malate de chaux. On verse sur un double filtre, on lave à l'alcool et sèche à 100°. La différence de poids donne le malate contenu dans les 2 gr. matière brute soumises à l'essai.

Ce procédé donne des résultats un peu élevés parce que le tartrate de chaux est un peu soluble dans l'acide acétique et se précipite par l'alcool.

On peut corriger cette erreur en lavant les deux filtres à l'eau distillée après pesée. Le malate seul se dissout. On sèche à nou-

u. La différence donne le tartre qu'il faut retrancher du titre nitif.

Lorsque la quantité de malate est très faible on peut utiliser 1 cc. d'acide acétique ou même 0 gr. 50 au lieu de 2 cc. ce qui atténue l'erreur causée par la solubilité du tartrate de chaux.

Ce procédé est basé sur la solubilité du tartromalate de chaux dans l'eau bouillante tandis que les impuretés phosphates, alumine, etc. sont insolubles et sur la séparation du tartromalate en ses éléments au moyen de l'acide acétique qui dissout peu le tartrate de chaux.

Il peut s'appliquer au dosage de l'acide malique dans les raisins verts en neutralisant par un lait de chaux à l'ébullition le jus préalablement étendu de 3 ou 4 fois son volume d'eau, filtrant, etc., mais il ne peut s'appliquer aux vins dont certaines gommés sont précipitées par l'alcool en même temps que le malate de chaux.

N° 3.— Sur quelques chloranisidines et sur le m.-chloranisol ; par MM. Frédéric REVERDIN et Fritz ECKHARD.

L'un de nous (1) a communiqué antérieurement que dans la nitration du p.-bromanisol et du p.-chloranisol il n'y a pas, dans les conditions indiquées, de migration de l'atome d'halogène tandis que ce phénomène se produit dans le cas de la nitration du p.-iodanisol et du p.-iodophénéthol (2). On a reconnu depuis (3) que lors de la nitration du p.-bromophénéthol l'atome de brome émigre aussi d'une manière nette et que dans le cas de la nitration du p.-bromanisol ce phénomène, contrairement à ce qui avait été observé précédemment, se reproduit en réalité quoique d'une manière moins caractéristique. Il y avait donc, en présence de ces faits, un certain intérêt à vérifier de nouveau si, dans la nitration du p.-chloranisol il y a migration ou non de l'halogène. Nous avons, dans ce but, repris l'étude comparative de la nitration de l'o. et du p.-chloranisol, et nous avons profité de l'occasion pour caractériser les chloranisidines qui en dérivent, ces bases étant peu connues jusqu'ici.

Nous nous bornerons à indiquer les résultats obtenus en renvoyant pour le détail au mémoire publié *in extenso* dans les *Be-*

1. *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 47, p. 114.

(2) *Ibid.*, 1896, t. 45, p. 638.

(3) *Ibid.*, 1899, t. 24, p. 333 (avec Düring).

richte d. deuts. ch. Ges., t. 32 (1899), p. 2622 et dans les *Archives des Sc. phys. et nat.*, t. 8 (1899), p. 433.

Lorsqu'on nitre au moyen de HAzO^3 de $D = 1.4$ l'*o*-chloranisol on obtient l'*o*-chlor.-*p*-nitranisol $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OCH}^3.\text{Cl}.\text{AzO}^3 1.2.4$, F. 95° dont la constitution a été contrôlée en remplaçant dans l'*o*-amido-*p*-nitranisol, F. 117-118° de constitution connue, AzH^3 par Cl. On obtient un produit identique.

L'*o*-chloranisidine qui en dérive est en aiguilles blanches. F. 62°, elle n'est pas volatile avec la vapeur d'eau ; son dérivé acétylé fond à 94°, son *picrate* à 186°. En éliminant de cette base AzH^3 on obtient un chloranisol qui fournit de nouveau par nitration le dérivé fusible à 95°.

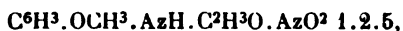
Le *p*-chloranisol donne par nitration du *p*-chlor.-*o*-nitranisol $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OCH}^3.\text{Cl}.\text{AzO}^3 1.4.2$, F. 98° ; il se forme en outre dans la réaction, du dinitro-*p*-chlorophénol $\text{C}^6\text{H}^2.\text{OH}.\text{Cl}.\text{AzO}^2.\text{AzO}^3 1.4.2.6$ et l'on ne retrouve aucun produit renfermant le Cl dans une autre position que la position para. La constitution du dérivé nitré ci-dessus a été établie par l'étude de la base qui lui correspond. La chloranisidine obtenue par réduction est volatile avec les vapeurs d'eau, elle fond à 82° ; son dérivé acétylé fond à 104° et son *picrate* à 194° ; lorsqu'on élimine de cette base le groupe AzH^3 on obtient un chloranisol qui fournit de nouveau par nitration, le même dérivé nitré, ce qui prouve que l'atome d'halogène a conservé sa position ; d'autre part, en remplaçant ce même groupe AzH^3 par Cl on obtient un dichloranisol connu, décrit par Hugouneng (1) qui en a établi la constitution comme étant $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OCH}^3.\text{Cl}.\text{Cl} 1.2.4$. Il résulte de ces deux observations que la base en question est bien la *p*-chlor.-*o*-anisidine et qu'il n'y a pas eu migration de l'atome de chlore lors de la nitration.

Beilstein donnant dans son traité (t. 2, p. 726), la constitution ci-dessus à une base décrite par Hérold (2), caractérisée, par des propriétés toutes différentes (F. 52° dérivé acétylé, F. 150°, *picrate* F. 200°), nous avons soumis cette base à une nouvelle étude, d'autant plus que l'auteur lui-même n'avait pas établi sa constitution. La base d'Herold est un produit secondaire de la fabrication de l'*o*-anisidine, elle avait été retirée d'un résidu de cette fabrication, et grâce à l'obligeance de M. le professeur Graebe qui en possédait encore un échantillon, nous avons pu faire les recherches nécessaires. Il résulte de

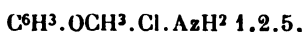
(1) *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 2, p. 273.

(2) *Ibid.*, 1883, t. 39,

notre étude que la base décrite par Hérold possède la constitution $C^6H^3.OCH^3.AzH^2.Cl$ 1.2.5 et non pas 1.2.4. Elle fournit, en effet, par élimination de AzH^2 , un chloranisol de propriétés différentes que le p. ou l'o.-chloranisol et on l'obtient aussi en remplaçant le groupe AzO^2 par Cl et le groupe $AzH.C^2H^3O$ par AzH^2 dans la *nitracétanisidine* F. 153-154° de la fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse (1), dont la constitution a été prouvée comme étant celle d'un m.-nitro-o.-acétamidoanisol



Nous avons encore préparé l'*o.-chlor.-m.-anisidine*



en transformant la *m.-nitro-o.-anisidine* F. 139-140° décrite par la fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse, en *m.-nitro-o.-chloranisol* F. 83° puis en réduisant celui-ci. La nouvelle base distille avec la vapeur d'eau, elle fond à 77°; son *dérivé acétylé* fond à 122°.

En comparant les nuances que fournissent, par copulation sur du coton préparé au β naphтол, les dérivés diazoïques de l'o.-anisidine et des deux chlor-o.-anisidines que nous venons de décrire, nous avons eu une confirmation du fait que nous avons déjà observé avec les dérivés des phénétidines (1). Le chlore étant introduit dans cette base, modifie la nuance déterminée par le groupe AzH^2 ou $Az = Az$ d'autant plus profondément qu'il s'en trouve plus rapproché. L'o.-anisidine diazotée fournissant sur coton préparé au β naphтол une nuance violette un peu brunâtre, la nuance obtenue avec le diazoïque de la base $C^6H^3.OCH^3.AzH^2.Cl$ 1.2.5 en diffère moins que celle donnée par le diazoïque de la base $C^6H^3.OCH^3.AzH^2.Cl$ 1.2.4. Ce dernier fournit une nuance sensiblement moins violette et plus dépourvue de brun. Il serait intéressant de pouvoir examiner, à ce point de vue, la base $C^6H^3.OCH^3.AzH^2.Cl$ 1.2.3 que nous nous proposons de préparer.

Comme complément de ces recherches, nous ajouterons que nous avons préparé le *m.-chloranisol* qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrit, et ceci dans le but de différencier les trois isomères. Nous l'avons obtenu en éliminant le groupe AzH^2 de la *m.-nitro-o.-anisidine*, réduisant le m.-nitranisol qui en dérive et remplaçant le groupe AzH^2 de la m.-anisidine par Cl. Le m.-

1 Brevet français n° 271908 du 4 novembre 1897.

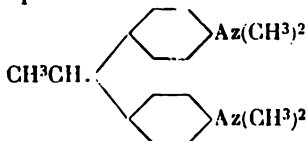
2 Bull. Soc. chim., 1899, t. 21, p. 333 (avec Düring).

chloranisol $C^6H^4.OCH^3.Cl$ 1.3 se présente sous la forme d'une huile jaunâtre qui distille avec la vapeur d'eau et possède presque la même odeur que ses isomères. Il distille sous 728 mm. de pression à 191-192° tandis que le dérivé *ortho* distille sous la même pression à 197-198° et le dérivé *para* à 193-194°.

Les trois chloranisols sont faciles à caractériser au moyen de leurs dérivés nitrés; en effet, l'*o*.-chloranisol donne à la nitration l'*o*.-chlor.-*p*.-nitranisol, F. 95°, ne distillant pas avec la vapeur d'eau. Le *p*.-chloranisol fournit le *p*.-chlor.-*o*.-nitranisol cristallisant en longues aiguilles, F. 98° et distillant avec la vapeur d'eau; enfin le *m*.-chloranisol donne, dans les mêmes conditions, un dérivé fusible à 58°, distillant avec la vapeur d'eau.

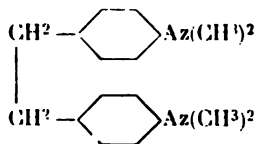
N° 4. — Sur le tétraméthyldiamidodiphénylthane dissymétrique; par M. A. TRILLAT.

Le produit résultant de la condensation de la diméthylaniline avec l'aldéhyde acétique :



ainsi que les dérivés de ce produit ne semblent pas avoir été bien étudiés jusqu'à ce jour. Dans la série des produits de condensation des aldéhydes de la série grasse avec la diméthylaniline, on ne connaît guère que le premier terme de cette série, le tétraméthyldiamidodiphénylméthane et le dérivé signalé il y a plusieurs années par Auger provenant de l'action de l'aldéhyde cinnanthylique sur la diméthylaniline (1).

Il existe un isomère de la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$, c'est le dérivé tétraméthylé symétrique :



qui a été préparé par Schoop (2) en faisant agir pendant plusieurs jours le bromure d'éthylène sur la diméthylaniline.

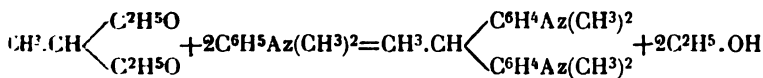
(1) Bull. Soc. chim., 1887, p. 42.

(2) D. ch. G., t. 13, p. 2196.

Lorsqu'on chauffe de la diméthylaniline avec de l'aldéhyde acétique, en présence d'un acide étendu, une partie de l'aldéhyde échappe à la réaction et l'autre partie est entièrement résinifiée : on n'obtient, comme résultat final, qu'une masse résineuse dont il est impossible de séparer un corps bien défini. Peut-être ce fait expliquer-t-il la raison de la lacune qui existe dans la littérature chimique à l'endroit de cette combinaison.

Si, au lieu d'employer l'aldéhyde acétique (ou même la paral-déhyde), on choisit un corps susceptible de la régénérer, une partie des inconvénients signalés disparaissent et il devient possible de préparer avec une grande facilité le tétraméthyldiamidodiphényl-éthane. Dans ce but, je me suis adressé à l'acétal qui se décompose au bain-marie en présence des acides et régénère l'aldéhyde acétique.

La réaction peut être exprimée ainsi :



On procède de la manière suivante :

500 gr. d'alcool éthylique ordinaire étendu d'eau à 2 litres sont oxydés avec la quantité théorique de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Au lieu de distiller immédiatement, comme c'est le cas dans la préparation de l'aldéhyde acétique, on abandonne le mélange pendant cinq à six heures, de manière à favoriser le plus possible la formation de l'acétal. La partie distillée contient de l'aldéhyde acétique, de l'acétal, de l'eau et de l'alcool. Ce mélange est additionné de 100 gr. de diméthylaniline et de 350 gr. d'acide sulfurique au 1/5, puis chauffé à basse température pendant cinq jours. Dans ce but, je me sers d'un flacon hermétiquement bouché et d'une étuve à 50°. On a soin de chasser l'aldéhyde avant la saponification : cette précaution est indispensable, sinon il y a formation de résine. La diméthylaniline est enlevée par un courant de vapeur d'eau : la base est purifiée par plusieurs cristallisations dans la ligroïne, et finalement dans l'alcool ordinaire. On obtient 70 g 0 de rendement du poids de la diméthylaniline employée.

Propriétés. — Le tétraméthyldiamidodiphényl-éthane a l'aspect d'une masse blanche parfaitement cristallisée sous forme de lamelles fondant à 68-69°. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, le chloroforme et dans tous les acides étendus avec lesquels il donne des sels bien cristallisés. A l'air, il finit par se teinter de rouge, probablement par suite d'une transposition intra-moléculaire.

Par un chauffage prolongé, surtout en présence d'une petite quantité d'acide acétique, la solution finit par prendre une coloration rouge intense.

L'acide nitrique, l'acide nitreux, le chlore, le brôme, l'attaquent vivement et donnent des combinaisons plus ou moins définies qui seront étudiées plus loin.

La solution acétique, additionnée d'une petite quantité de bioxyde de plomb, donne une belle coloration bleue tirant sur le vert analogue à celle qui est donnée par la base dérivée du méthane.

Analyse de la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$. — Deux combustions ont été faites sur le produit, après deux jours de dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique. Elles ont donné comme résultat la moyenne suivante : carbone, 79.97 ; hydrogène, 9 ; théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2$: carbone, 80.59 ; hydrogène, 8.9.

Le dosage de l'azote a donné : Az, 10.8 ; théorie, 10.4.

Détermination du poids moléculaire. — Pour déterminer la composition du produit, j'ai employé la méthode cryoscopique et je me suis servi du bromure d'éthylène comme dissolvant.

1^{er}, 3203 de substance ont été dissous dans 62^{er}, 50 de bromure d'éthylène. L'abaissement de température a été de 0.91. En appliquant la formule connue, on trouve pour poids moléculaire :

$$M = 119 \times \frac{1.3203 \times 100}{62.5 \times 0.91} = 276.$$

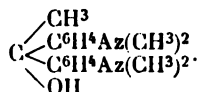
La théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2$ est 268.

La composition de la leucobase est, en outre, vérifiée par l'analyse de ses dérivés, comme on le verra dans l'article suivant.

N° 5. — Etude de quelques dérivés de la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$; par M. A. TRILLAT.

Si l'on dissout dans l'acide acétique la leucobase obtenue par le procédé décrit ci-dessus, et, si l'on ajoute une petite quantité de bioxyde de plomb, on voit immédiatement apparaître une belle coloration bleue légèrement verte.

Cette réaction donne naissance au carbinol :



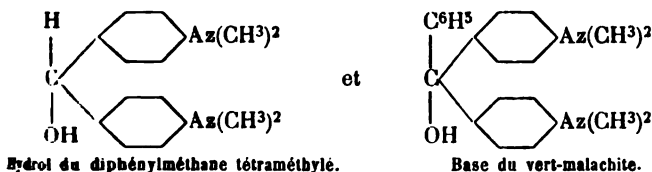
Pour le préparer, j'ai employé le procédé suivant. On dissout

50 gr. de leucobase dans 200 cc. d'acide acétique glacial et on refroidit la dissolution au moyen d'un mélange réfrigérant. D'autre part, 60 gr. de bioxyde de plomb en poudre impalpable sont mis en pâte avec de l'eau et broyés avec de la glace pilée (1).

L'addition du bioxyde de plomb se fait en une seule fois : la température passe de -5° à $+4^{\circ}$. La combinaison organo-plombique après deux heures de contact à froid, est décomposée par la soude qui dissout l'hydrate de plomb et laisse la base. Ce traitement à la soude est plusieurs fois répété, la base est ensuite lavée à l'eau bouillante. On peut percevoir nettement dans le courant de cette opération une odeur d'amines grasses analogue à celle qui se dégage dans la purification de la base du vert-malachite.

La base une fois séchée, a l'aspect d'une masse brune, soluble dans tous les acides et en particulier dans l'acide acétique avec coloration bleue.

Il était intéressant de comparer la base obtenue $C^{18}H^{23}Az^2.OH$ avec les deux bases suivantes :



Elle se place évidemment entre elles deux, et on pouvait se demander si elle se rapprochait plus par ses propriétés, de la première que de la seconde ou si elle bénéficiait des propriétés de chacune d'elles.

En premier lieu j'ai trouvé un procédé permettant de différencier facilement la base en C^2H^4 - de celle en CH^3 - (l'hydrol bien connu).

Si on oxyde, en effet, chaque base correspondante par le bioxyde de plomb, en présence de l'acide acétique, et si l'on chauffe le produit de la réaction jusqu'à une température voisine de l'ébullition, on voit la coloration de la base en C^2H^4 - *disparaître totalement* sans qu'il soit possible de la faire réapparaître.

Au contraire, la solution de la base en CH^3 -, après avoir passé par un minimum de décoloration, *se colore* à la chaleur d'une façon intense. La coloration disparaît de nouveau par le froid, mais revient toujours avec la même intensité à chaud.

1 D'une manière générale, l'extrême état de division du bioxyde de plomb induit énormément sur la bonne marche d'une oxydation. Selon la grosseur des grains, les rendements peuvent varier du simple au double.

Cette propriété du benzhydrol tétraméthylé est excessivement curieuse et elle méritait d'être signalée, d'autant plus que, dans l'esprit de beaucoup d'auteurs, l'oxydation par le bioxyde de plomb à chaud doit entièrement décomposer la base primitive.

Les teintures obtenues par les deux bases oxydées ont une grande analogie entre elles, surtout au point de vue de l'éclat momentané et du peu de résistance à la lumière.

J'ai confirmé que l'influence du résidu $-\text{CH}_3$ fixé au carbone fondamental était un obstacle à la formation de matières colorantes dérivées d'une deuxième condensation. Pour cela, il m'a suffi de chauffer le carbinol en présence de l'acide sulfurique étendu avec de la diméthylaniline, de l'aniline ou des phénols. Dans aucun cas, je n'ai pu obtenir une combinaison susceptible de fournir ultérieurement une matière colorante nouvelle. Ce fait d'ailleurs est prévu par la théorie.

Il résulte donc de ces divers essais et de ces considérations que le carbinol du dérivé dissymétrique du diamidodiphénylthane tétraméthylé $\text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 [\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)_2]^2$ ne possède pour ainsi dire que les propriétés négatives du tétraméthyldiamidodiphénylméthane et de la base du vert-malachite.

Chloroplatinate $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. — Obtenu par la voie ordinaire. Ce sont de petits cristaux prismatiques orangés, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Point de fusion $210\text{--}211^\circ$ avec décomposition. Le produit commence à brunir à 200° .

Analyse : $0^{\text{gr}},3156$ de substance séchée à 100° ont donné $0^{\text{gr}},09$ de platine, soit $28,51$ de platine. Théorie : $28,76$.

Chlorhydrate $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl}$. — Le chlorhydrate est obtenu par l'évaporation lente de la solution de la base dans l'acide chlorhydrique. Le résidu est constitué par du chlorhydrate qui, une fois débarrassé de l'excès d'acide, se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'eau, presque insoluble dans l'acétone. Le sel fond vers 225° en se décomposant.

Analyse : $0^{\text{gr}},188$ de substance séchée à 100° ont donné $0^{\text{gr}},1600$ de chlorure d'argent; soit $21,05$ 0/0 de chlore. Théorie pour $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl}$, $20,82$, et pour $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$, $11,62$.

Sulfate acide $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot 2\text{SO}^4\text{H}^2$. — On dissout la base dans l'acide sulfurique étendu et l'on évapore à basse température jusqu'à apparition des cristaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il est hygroscopique et fond à $188\text{--}189^\circ$.

Analyse : $0^{\text{gr}},2373$ de substance séchée sur l'acide sulfurique ont donné $0^{\text{gr}},2473$ de sulfate de baryte, soit $43,83$ 0/0 d'acide

sulfurique. Théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2 \cdot 2SO^4H^2$, 42,24, et pour $C^{18}H^{24}Az^2 \cdot SO^4H^2$, 26,77.

La méthode que je viens d'indiquer donne donc un sulfate acide.

Les analyses du chlorhydrate et du sulfate permettent de conclure que le tétraméthylidiamidodiphényléthane est une base bivalente et qu'elle est susceptible de former des sels acides.

Acétate $C^{18}H^{24}Az^2 \cdot 2C^2H^4O^2$. — 20 gr. de substance sont dissous dans 50 cc. d'acide acétique glacial : on filtre et on évapore à froid. Le sel se dépose sous forme de longues aiguilles qui rougissent rapidement à l'air.

Les phosphates, oxalate et tartrate sont obtenus par la concentration des solutions de la leucobase dans les acides correspondants.

Brométhylate $CH^3CH \cdot [C^6H^4Az(CH^3)^2 \cdot C^2H^5Br]^2$. — La leucobase se combine facilement avec les iodures et bromures d'éthyle et de méthyle pour donner des iodoéthylate et bromoéthylate, etc.

Pour avoir le bromoéthylate on chauffe une solution de 10 gr. de leucobase dans 50 cc. d'alcool méthylique avec un léger excès de bromure d'éthyle. L'opération se fait au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; la durée de chauffe est de deux heures.

Par refroidissement, on obtient une masse cristalline, le rendement est presque théorique.

Le sel cristallise en paillettes blanches, il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est peu soluble dans l'acétone.

A la température de 224-225° il fond en se dissociant.

Analyse : 0^{gr},6415 de substance ont donné 0^{gr},5024 de bromure d'argent soit en brôme 33,33.

La théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2 \cdot 2C^2H^5Br$ exige 32,92.

Iodoéthylate $CH^3CH \cdot [C^6H^4Az(CH^3)^2C^2H^5I]^2$. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures une solution de 10 gr. de leucobase dans 100 cc. d'alcool éthylique ; on ajoute 20 gr. d'iode d'éthyle par petites fractions, dans l'espace de 20 minutes, à la température du bain-marie.

Par refroidissement, on obtient le sel qui cristallise en belles aiguilles blanches, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'acétone.

Il fond en se dissociant à la température de 228-230°.

Analyse : 0^{gr},7730 de substance ont donné 0^{gr},6256 d'iode d'argent soit 43.73 0/0 d'iode.

La théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2 \cdot 2C^2H^5I$ exige 43.80.

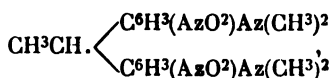
J'ai préparé d'une manière analogue le *bromométhylate* $C^{18}H^{24}Az^2CH^3Br$ et l'*iode-méthylate* $C^{18}H^{24}Az^2CH^3I$ sels blancs, solubles dans l'alcool et l'eau.

Dérivés bromés et iodés. — En dissolvant la base dans l'acide acétique et en y introduisant avec précaution du brome ou de l'iode, j'ai obtenu des combinaisons répondant sensiblement aux formules :



Ces corps se présentent à l'état amorphe ; ils sont peu stables ; exposés à la température du bain-marie, ils perdent une grande partie de leur brome ou de leur iode.

Dérivés nitrés. — La combinaison dinitrée :



est obtenue en dissolvant une partie de leucobase dans 5 parties d'acide azotique, faisant agir sur cette solution un mélange de cinq parties d'acide azotique fumant dans 15 parties d'acide acétique.

La nitration se fait à froid : une élévation de température provoquerait une violente réaction.

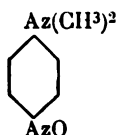
Par addition d'eau, la combinaison nitrée est précipitée en flocons jaunes, solubles dans l'acide acétique et le chloroforme, peu solubles dans l'alcool. Ils cristallisent en petits prismes légèrement colorés et fondant à 195-196°.

La solution acétique, réduite par la poudre de zinc, donne une combinaison qui, oxydée, fournit une belle coloration rouge.

Analyse : Le dosage de l'azote a donné des chiffres correspondants à la formule dinitrée $CH^3.CH[C^6H^3(AzO^2)Az(CH^3)^2]^2$

N° 6. — Action de l'acide nitreux sur la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$; par M. A. TRILLAT.

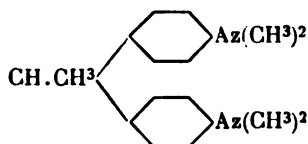
On sait que l'acide nitreux ne donne, avec la diméthylaniline, qu'un dérivé en position para :



et que toutes les tentatives pour obtenir une fixation du résidu ni-

treux en position ortho et méta ne fournissent que des résultats négatifs.

Il était donc intéressant de se rendre compte de l'action de l'acide nitreux sur une base de la forme :



dans laquelle les deux positions para des deux molécules de diméthylaniline se trouvent occupées.

Si l'on fait agir l'acide nitreux sur une dissolution acidulée de cette base, il se produit une réaction extrêmement vive. Pour étudier convenablement l'action de l'acide nitreux, j'ai opéré de la manière suivante :

On dissout 10 gr. de la leucobase $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2$ dans 18 gr. d'acide chlorhydrique pur à 30 0/0, additionné de 50 gr. d'eau. On refroidit le liquide dans un mélange de glace et de sel marin jusqu'à environ -8° et on ajoute peu à peu une dissolution de 6 gr. de nitrite de soude dans 20 cc. d'eau. Il se forme bientôt un dépôt cristallin : on ne perçoit pas pendant la réaction l'odeur d'aldéhyde acétique. Après 2 heures de contact, on filtre et on essore le précipité à la trompe ; on le fait ensuite cristalliser dans la plus petite quantité possible d'alcool bouillant. On peut encore obtenir des cristaux en reprenant les eaux-mères et en les additionnant à froid d'une petite quantité de nitrite de soude.

La combinaison résultant de l'action de l'acide nitreux sur la base se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur et dont le point de fusion est de $163-164^\circ$.

Elles sont solubles à chaud, dans l'acide acétique, l'acide chlorhydrique et l'alcool, insolubles dans l'eau.

Analyse : 0^{gr}1673 de substance ont donné 24 cc,5 d'azote à 11° sous la pression de 762 mm., soit 17,4 0/0 d'azote à la pression normale. La combustion a donné : C, 58,07 et H, 6,08 0/0.

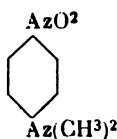
	C.	H.	Az.
Théorie pour $\text{CH}^3\text{CH} \cdot [\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO})^2\text{Az}(\text{CH}^3)_2]^2 \dots$	66.25	6.74	17.17
Théorie pour $\text{CH} \cdot \text{CH}^3[\text{C}^6\text{H}^3\text{AzOAz}(\text{CH}^3)_2] \dots \dots$	72.72	7.74	14.14
Théorie pour $\text{C}^{18}\text{H}^{23}\text{AzO} \cdot \text{Az}^2 \dots \dots \dots$	64.00	6.67	18.67

Les résultats obtenus par les dosages de l'azote, du carbone et

de l'hydrogène ne semblent coïncider avec aucun de ces composés nitrosés.

J'ai remarqué, d'autre part, que la combinaison ne donnait aucune des réactions caractéristiques des dérivés nitrosés : le traitement avec les dérivés phénoliques appropriés n'a fourni aucune matière colorante.

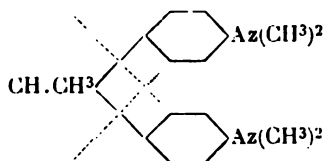
Par contre, en réduisant le corps par l'acide chlorhydrique et le zinc en poudre j'ai obtenu les caractères analytiques des diamines. J'ai donc été amené ainsi à le comparer avec des dérivés nitrés et finalement j'ai pu l'identifier avec la paranitrodiméthylaniline :



dont le calcul donne comme composition : C, 57.83; H, 6.02; Az, 16.87, — trouvé : C, 58.07; H, 6.08; Az, 17.4.

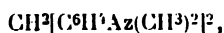
Ce nitrodérivé a été obtenu par Groll et divers auteurs (1) qui lui ont donné comme point de fusion 162-163°. — Trouvé : 163-164°. Jaubert en a fait récemment mention (2).

L'action de l'acide nitreux sur le dérivé dissymétrique du tétraméthyldiamidodiphénylthane a donc pour résultat de scinder la molécule :



en donnant au moins une molécule de paranitrodiméthylaniline. La présence d'une matière résineuse aux résines d'aldéhyde me fait supposer qu'en réalité il se formerait plutôt deux molécules de dérivé nitré tandis qu'il y aurait une polymérisation de l'aldéhyde acétique naissant.

J'ai fait également agir l'acide nitreux sur le dérivé du méthane correspondant :



et j'ai obtenu un résultat identique, c'est-à-dire la formation de la paranitrodiméthylaniline (1).

(1) *Berichte*, t. 19, p. 192.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1899, p. 20.

(3) Ce mémoire était terminé lorsque j'ai eu connaissance d'un travail de

La formation des dérivés nitrés en nitrosant les bases $C^{18}H^{24}Az^2$ et $C^{17}H^{22}Az^2$ est intéressante, soit au point de vue du rôle que peut jouer dans certains cas l'intervention de l'acide nitreux, soit au point de vue de la constitution des combinaisons nitrosées.

N° 7. — Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique; par M. G. BLANC.

On sait que l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique est, jusqu'ici, le seul moyen vraiment pratique pour obtenir l'acide isolauronolique $C^9H^{14}O^2$ (1) et que, en opérant convenablement, le rendement atteint environ 40 0/0 du poids de l'anhydride camphorique employé. Il se produit également, dans cette réaction, un certain nombre de corps intéressants que j'ai, dans une première étude, laissés intentionnellement de côté pour m'occuper exclusivement de l'acide isolauronolique; mais, depuis que la constitution de ce dernier acide est démontrée avec *certitude*, j'y reviens aujourd'hui avec l'intention de les décrire sommairement.

Afin d'indiquer quelques rendements (2), je décris une opération exécutée sur 4 kilogr. d'anhydride camphorique.

4 kilogr. d'anhydride camphorique sont traités, en solution chloroformique et avec les précautions d'usage, par le chlorure d'aluminium. — Le produit de la réaction est versé dans 120 litres d'eau et l'on continue l'opération ainsi qu'il a déjà été décrit. On obtient ainsi un précipité d'acide isolauronolique brut et des eaux-mères aqueuses. Ces eaux-mères sont épuisées méthodiquement par l'éther. L'extrait éthéré, qui constitue une masse cristalline, est dissous dans une petite quantité d'eau bouillante; on filtre sur un filtre mouillé afin de retenir une petite quantité de matières résineuses et on laisse cristalliser.

On obtient ainsi 350 gr. d'un acide qui n'est autre que de l'acide camphorique droit n'ayant subi *aucune trace de racémisation* et

M. Pinaud, concernant l'action de l'acide nitreux sur la base en CH^2 . Ses résultats confirment les miens. (*Berichte*, t. 27, p. 28 et 30.)

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 1191; *Thèse de Paris*, 1899.

(2) Les rendements indiqués sont ceux que l'on obtient dans une opération normale, faite dans le but unique d'avoir surtout de l'acide isolauronolique. Si l'on opère différemment en modifiant les facteurs : température, durée de la réaction, quantités de matière mises en jeu, les chiffres obtenus peuvent varier dans des proportions considérables.

qui provient de l'anhydride ayant échappé à l'action du chlorure d'aluminium (1).

Point de fusion.....	186-187°
Pouvoir rotatoire à 21° en solution alcoolique à 5 0/0.	+48° 1'

L'acide isolauronolique brut est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool étendu; on obtient ainsi 1135 gr. d'acide pur et une assez grande quantité d'un résidu sirupeux. Ce résidu sirupeux est distillé dans le vide, jusqu'à ce que le thermomètre marque 210° (H = 25 mm.). Cette distillation est assez laborieuse, surtout à la fin, car l'appareil tend à se boucher par suite de la condensation de produits solides dans les tubes.

Cette opération fournit 1380 gr. environ d'une masse semi-solide, légèrement verdâtre, d'une odeur particulière et 350 gr. d'une résine dure et cassante, résidu de la distillation.

Par une série de cristallisations fractionnées, dans l'alcool étendu, on peut scinder très aisément le produit distillé en trois portions : 215 gr. d'anhydride camphorique (2), 455 gr. d'acide isolauronolique et une liqueur mère qui est de nouveau soumise à la distillation dans le vide.

La plus grande partie passe entre 140° et 145° (H = 20 mm.), résidu de la distillation = 125 gr. Produit distillé 570 gr. Ce dernier produit constitue une huile presque incolore qui, par un refroidissement prolongé, laisse encore déposer 120 gr. d'acide isolauronolique très pur. Finalement l'huile restante est mise de côté pour être examinée ultérieurement. En résumé le traitement de 4 kilogr. d'anhydride camphorique nous a fourni :

Acide isolauronolique.....	1710 ^{gr}
Anhydride camphorique régénéré.....	215
Acide camphorique régénéré.....	350
Produits résineux.....	475
Huile bouillant à (140-145°) (H = 20 ^{mm}).....	450

C'est cette dernière portion qui a fait l'objet de cette étude.

(1) L'acide camphorique ainsi obtenu contient des quantités appréciables d'acide isolauronolique, qu'on peut lui enlever par entraînement à la vapeur. Ce dernier acide, presque entièrement insoluble dans l'eau pure, l'est notablement dans les solutions d'acide camphorique.

(2) La présence de l'anhydride camphorique à cet endroit du traitement est une preuve de l'entraînement de l'acide camphorique par l'acide isolauronolique. Cet anhydride camphorique régénère, par l'action successive des alcalis chauds et des acides étendus, l'acide camphorique droit, n'ayant subi aucune trace de racémisation.

Un grand nombre d'extractions répétées, par une solution de bicarbonate de potasse, la divise grossièrement en deux, *une partie acide et une partie neutre*.

I. — *Traitement de la partie acide* (1).

Cette portion, qui pèse environ 275 gr., est rectifiée dans le vide. Elle passe entièrement à 140-142° (H = 20 mm.). Soumise à l'analyse, elle fournit les résultats suivants, trouvé : C, 69.39; H, 9.62 — calculé pour $C^9H^{14}O^2$: C, 70.13; H, 9.09; pour $C^9H^{16}O^2$: C, 69.23; H, 10.25.

Ces chiffres montrent que l'on a affaire à un mélange de plusieurs acides répondant aux formules $C^9H^{14}O^2$ et $C^9H^{16}O^2$ et bouillant à la même température. Il est, du reste, certain, *a priori*, qu'il existe également de l'acide isolauronique que la réfrigération n'a pu entièrement séparer.

J'ai en vain tenté d'effectuer un fractionnement au moyen des sels de baryum, et pensant que les produits en H^{16} devaient être saturés, j'ai dû me contenter d'isoler ceux-là en détruisant les autres par l'action du permanganate. Un essai préliminaire m'ayant renseigné sur ce point, j'ai soumis 250 gr. du mélange *acide* à l'oxydation manganique (2) comme pour la préparation de l'acide isolauronique.

Les liquides d'oxydation sont évaporés à un petit volume et le résidu fortement acidulé par l'acide chlorhydrique. On entraîne alors à la vapeur.

Dans la partie fixe, on a reconnu la présence de l'acide isolauronique, des acides diméthylhexanonoïque, diméthylsuccinique, oxalique, tous produits de l'oxydation de l'acide isolauronique et de l'acide isolauronique. De plus, on trouve une assez grande quantité d'une huile acide, non cétonique dont l'étude est poursuivie, et qui doit très vraisemblablement correspondre au produit d'oxydation d'un acide $C^9H^{14}O^2$, non saturé et différent de l'acide isolauronique.

Le produit qui a été soumis à l'entraînement par la vapeur est extrait à l'éther, et, par évaporation de ce solvant, il reste une huile presque incolore, d'une odeur d'acides gras bouillant haut et qui, par le refroidissement, se solidifie presque entièrement.

1) Cette portion contient également les acides extraits de la partie soi-disant neutre par le traitement qui sera décrit plus loin.

(2) Pour les détails de l'opération et la séparation des produits fixes, voir mon précédent mémoire (Bull., t. 21, p. 843).

Une série d'essorages suivis de réfrigérations prolongées la séparent en deux : un acide solide fusible à 76-77° et un liquide huileux. On obtient du premier 45 gr., du second 32 gr.

Acide fusible à 76-77°. — Cet acide se présente sous forme de petites paillettes nacrées très solubles dans tous les solvants organiques. Il répond à la formule $C^8H^{16}O^2$. Trouvé : C, 68.90; H, 10.55 — calculé : C, 69.23; H, 10.25. Il est saturé; en effet, sa solution chloroformique n'absorbe pas le brome et sa solution dans le carbonate de soude étendu ne décolore pas à froid le permanganate.

Son *amide* $C^8H^{15}COAzH^3$, que l'on obtient par la méthode habituelle (action successive de PCl^5 et d' AzH^3) est en fines aiguilles blanches, modérément solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther de pétrole, fondant à 190°. L'analyse donne les résultats suivants, trouvé : C, 69.62; H, 10.98 — calculé pour $C^8H^{15}COAzH^3$: C, 69.97; H, 10.97.

Lorsque l'on traite le chlorure d'acide $C^8H^{15}COCl$ par le brome, on obtient le chlorure bromé qui, versé dans l'alcool absolu, fournit l'éther bromé $C^8H^{14}Br.CO^2C^2H^5$. Celui-ci, traité par la potasse alcoolique, donne un acide $C^8H^{14}O^2$ différent de l'acide isolauro-nolique.

On opère de la manière suivante. On chauffe légèrement 6 gr. d'acide avec 10 gr. de pentachlorure de phosphore. Quand ce dernier est totalement dissous et que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on introduit 2^{cc},5 de brome sec et on chauffe au B.-M. pendant 4 heures. Il se dégage de l'acide bromhydrique et le contenu du ballon s'éclaircit. Quand la réaction est terminée, on verse le produit froid dans 20 gr. d'alcool absolu; on précipite le produit par addition d'eau, on extrait à l'éther, on lave avec une solution de carbonate de soude, on sèche et on distille dans le vide. L'éther bromé passe à 130-132° ($H=25$ mm.) et constitue un liquide huileux, d'une odeur poivrée. L'analyse fournit les chiffres suivants, trouvé : Br, 30.8—calculé pour $C^8H^{14}BrCO^2(C^2H^5)$: Br, 30.4. Quand on verse cet éther bromé dans la potasse alcoolique, il se produit une violente réaction, avec séparation de bromure de potassium. On chauffe alors 2 heures au B.-M. Par évaporation de l'alcool, traitement par l'acide chlorhydrique étendu et extraction à l'éther, on obtient un acide huileux qui se solidifie rapidement. Par cristallisation dans l'alcool étendu, il se présente sous forme de petits prismes fusibles à 108-110°, très solubles dans tous les solvants organiques. Sa solution dans le

carbonate de soude dilué décolore instantanément le permanganate. Il répond à la formule $C^9H^{14}O^2$. Trouvé : C, 69.67; H, 9.08 — calculé : C, 70.13; H, 9.09.

Son *amide* $C^9H^{13}COAzH^2$ est en fines aiguilles fusibles à 163° , assez solubles dans l'alcool, peu solubles dans le benzène et l'éther de pétrole. L'analyse fournit les chiffres suivants, trouvé : C, 70.27; H, 10.18 — calculé pour $C^9H^{13}COAzH^2$: C, 70.68; H, 9.80.

Acide liquide. — Cet acide, résidu de l'extraction du précédent, est une huile presque incolore, possédant, même à froid, une odeur rappelant celle des acides gras en C^8 et C^9 . Il bout à $145-146^\circ$ (H = 22 mm.) et répond à la formule $C^9H^{16}O^2$. Trouvé : C, 69.13; H, 10.20 — calculé : C, 69.23; H, 10.25. Il est saturé, ce qui est démontré par le fait que sa solution dans le carbonate de soude dilué ne décolore pas à froid le permanganate. Son amide que l'on prépare par la méthode habituelle s'obtient difficilement et constitue une huile épaisse incristallisable. Enfin les tentatives faites en vue d'obtenir l'acide non saturé correspondant, en passant par l'éther bromé, n'ont jusqu'à présent fourni aucun résultat.

II. — *Traitement de la partie neutre.*

Cette partie, qui pèse environ 150 gr., est dissoute dans l'éther anhydre et soumise à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec. On sépare ainsi une certaine quantité de sel ammoniacal des acides qui avaient échappé à l'action du bicarbonate de potasse.

La solution étherée est ensuite distillée pour la débarrasser de l'éther et le résidu fractionné dans le vide.

On obtient environ 90 gr. d'un produit bouillant mal à $125-135^\circ$ (H = 30 mm.) et qui correspond à la formule $C^9H^{14}O^2$ trouvé : C, 69.82; H, 9.17. — Calculé : C, 70.13; H, 9.09.

C'est un liquide huileux, incolore, d'une odeur lactonique très prononcée, insoluble dans l'eau, miscible à tous les solvants organiques. Il se dissout dans les alcalis chauds et apparaît ainsi comme la lactone d'un acide $C^9H^{16}O^3$.

Je m'apprêtais à entreprendre l'étude dans le but de déterminer sa constitution, quand je me suis aperçu que cette lactone avait fait l'objet d'une note de M. W. H. Perkin jun. dans les « *Proceedings* », et je me vois dans l'obligation de l'abandonner.

En résumé, l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique, dans les conditions de meilleur rendement en acide

isolauronolique, fournit, outre ce dernier acide, les produits suivants : 1° un acide saturé fusible à 76-77° $C^9H^{16}O^2$; 2° un acide saturé liquide $C^9H^{16}O^2$; 3° un ou plusieurs acides non saturés qui n'ont pas été isolés, mais dont on a obtenu les produits d'oxydation ; 4° une lactone $C^9H^{14}O^2$. Tous ces corps ne se forment qu'en très petite quantité et on peut les considérer comme des produits secondaires de la réaction. On peut se demander si leurs constitutions sont en rapport direct avec celle de l'acide camphorique. A cette question on peut répondre affirmativement pour les acides $C^9H^{16}O^2$. Ces deux acides sont saturés, ils renferment par conséquent un noyau fermé. Si ce dernier était identique à celui de l'acide camphorique, ces acides eux-mêmes devraient être identiques à l'acide dihydroisolauronolique. Or, il n'en est rien parce que : a) l'acide solide fusible à 76-77° donne une amide différente de celle de l'acide dihydroisolauronolique et fournit un éther bromé qui, par traitement par la potasse alcoolique donne un acide $C^9H^{14}O^2$ différent de l'acide isolauronolique ; b) l'acide liquide donne également une amide différente de celle de l'acide dihydroisolauronolique et ne fournit rien de net lorsque l'on tente de préparer l'acide non saturé $C^9H^{14}O^2$ correspondant.

Par conséquent, ces deux acides sont évidemment des produits de transposition moléculaire occasionnée par l'action brutale du chlorure d'aluminium.

Il doit très probablement en être de même de la lactone $C^9H^{14}O^2$ et, en tous cas, il faudra bien se garder de lui attribuer une formule de constitution sans l'avoir, au préalable, démontrée directement.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

N° 8. — Sur le benzoylfurfurane; par M. R. MARQUIS.

M. Freundler a décrit, il y a quelque temps, dans ce Bulletin (1), les essais qu'il avait entrepris dans le but de préparer la furfuranamine.

Il étudia, en particulier, l'action de l'hypobromite de soude sur la pyromucamide et l'hydrolyse en solution acide, de l'uréthane pyromucique.

Ces essais n'ayant pas conduit au but, il conclut à la nécessité de nitrer directement le furfurane, pour réduire ensuite le dérivé nitré ainsi obtenu.

(1) 3^e série, t. 17, p. 419.

J'ai repris, depuis, cette question.

La nitration du furfurane est une opération fort délicate, tant à cause de l'oxydabilité très grande de ce corps, qu'à cause de l'instabilité extrême du dérivé nitré qui prend naissance.

L'étude de cette réaction n'étant pas complètement achevée, j'ai essayé, entre temps, de préparer la furfuranamine par une voie détournée.

On pouvait, par exemple, préparer une cétone contenant le noyau furfurane, et chercher à isomériser son oxime par la méthode de Beckmann, dans l'espoir d'obtenir une furfuranamide.

C'est dans ce but que j'ai préparé le benzoylfurfurane $C^6H^5-CO-C^4H^3O$.

L'isomérisation de l'oxime de cette cétone pouvait conduire, soit à la pyromucylanilide $C^6H^5-AzH-CO.C^4H^3O$, soit à la benzoylfurfuranamide $C^6H^5.CO-AzH-C^4H^3O$, laquelle, par dédoublement, eût donné l'amine cherchée.

Malheureusement, l'isomérisation s'est faite complètement dans le premier sens, de sorte que j'ai dû abandonner cette voie.

J'ai repris, également, l'hydrolyse de l'uréthane pyromucique. En solution alcaline, j'ai obtenu des traces d'une base dont le chloroplatinate agit sur la lumière polarisée, mais en quantité trop faible pour qu'une identification fût possible.

Benzoylfurfurane $C^6H^5-CO-C^4H^3O$.

Ce corps se prépare avec un bon rendement, en faisant agir le chlorure de pyromucyle (1 moléc.) sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium (1 moléc. 1/10).

22 gr. d' $AlCl_3$ sont placés sous une couche de benzène sec, dans un ballon chauffé au bain-marie. On ajoute graduellement 20 gr. de chlorure de pyromucyle dilué dans son volume de benzène. La réaction ne commence que vers 40-50°. On la complète en chauffant à l'ébullition du bain-marie, jusqu'à ce que tout le chlorure d'aluminium soit dissous. On verse ensuite le produit sur 500 gr. de glace; on lave, on sèche et on distille le benzène. Le résidu passe totalement à 285° sous 759 mm. On purifie par une distillation dans le vide qui donne la cétone parfaitement incolore. Rendement 85 0/0. Elle bout à 186° sous 46 mm., 183° sous 43 mm., 164° sous 19 mm.

Le benzoylfurfurane est un liquide incolore, passablement visqueux, non solidifiable à -15° , d'une faible odeur agréable. Il brunit fortement même quand on le conserve à l'obscurité. Densité

à 19°, 1,183. L'analyse a donné : C, 76,41; H, 4,82 — calculé : C, 76,74; H, 4,65.

Par oxydation à froid au moyen du permanganate à 1 0/0 en quantité calculée pour fixer 3 O, on a obtenu : 1° de l'acide benzoïque; 2° une petite quantité d'un acide fusible vers 52°, soluble dans l'eau dont l'étude n'est point achevée.

Oxime $\frac{\text{C}^4\text{H}^3\text{O}}{\text{C}^6\text{H}^5} > \text{C} = \text{AzOH}$. — On mélange :

Benzoylfurfurane.....	5 ^{gr}
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	3 ^{gr}
Alcool.....	100 ^{cc}
Eau.....	30 ^{cc}
Soude.....	3 ^{gr}

La cétone est dissoute dans l'alcool, on ajoute le chlorhydrate d'hydroxylamine dissout dans l'eau, enfin, on alcalinise. On abandonne 24 heures, on étend d'eau à 1 litre environ et on précipite par l'acide acétique. Rendement 85 0/0.

L'oxime cristallise en fines aiguilles blanches fusibles à 132°, insolubles dans l'eau, fort solubles dans les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole.

L'oxime se décompose un peu au-dessus de son point de fusion. L'analyse a donné : Az, 7,40 — calculé : 7,48.

Base $\frac{\text{C}^4\text{H}^3\text{O}}{\text{C}^6\text{H}^5} > \text{CH} - \text{AzH}^2$. — Cette base a été obtenue en réduisant l'oxime par le sodium.

Dans un ballon chauffé au bain-marie, on dissout 5 gr. d'oxime dans 100 cc. d'alcool absolu. Puis on ajoute rapidement du sodium en gros morceaux, environ 20 gr. On chauffe jusqu'à dissolution totale.

La masse refroidie est dissoute dans l'eau et saturée par SO^4H^2 au 1/10°. L'alcool est enlevé par distillation dans le vide. La solution aqueuse est alors alcalinisée et épuisée à l'éther.

L'extract éthéré, séché sur le carbonate de potasse, et distillé, abandonne la base que l'on distille dans le vide. Le rendement est de 67-68 0/0.

La phénylfurfurylamine ainsi obtenue est un liquide incolore, d'une odeur très faible. Elle brunit légèrement, même à l'obscurité et perd de l'ammoniaque spontanément au bout de quelques semaines. Densité à 19°, 1,0198.

Elle bout sans décomposition à 167-168° sous 43-44 mm. et à

144-145° sous 17 mm. L'analyse a donné : Az, 8,10 — calculé : H, 8,09.

Chlorhydrate. — Petits prismes extrêmement solubles, se décomposant quand on évapore leur solution avec un excès d'acide chlorhydrique. Obtenu en saturant de HCl une solution éthérée de base, trouvé : HCl, 17,53 — calculé : 17,42.

Chloroplatinate. — Obtenu en dissolvant la base dans HCl et ajoutant du chlorure de platine, il se forme des lamelles dorées, solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid.

Il se décompose à 100° et même spontanément au bout de 2 ou 3 mois. Cristallisé il est $(C^6H^5.CH.AzH^2-C^6H^5O.HCl)^2PtCl^4.2H^2O$, trouvé : Pt, 24,36 — calculé, 24,62. Dans le sel anhydre, trouvé : Pt, 25,40 — calculé : 25,79.

Dérivé acétylé. — On chauffe 1 moléc. de base et 1 moléc. d'anhydride acétique une demi-heure au bain-marie. On lave à l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool très étendu bouillant, F. 127°.

Dérivés acétylés de l'oxime. — L'oxime est chauffé 1 heure au bain-marie avec 2 fois son poids d'anhydride acétique; on lave ensuite à l'eau alcaline. Il se dépose une huile qui cristallise peu à peu.

Ce produit est constitué par un mélange de deux dérivés acétylés.

Pour les séparer on dissout le tout dans le benzène et on précipite par l'éther de pétrole; les cristaux, purifiés par une opération semblable fondent à 109°.

Les eaux-mères abandonnent l'autre dérivé, que l'on recristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole F. 68°.

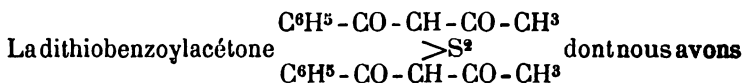
Isomérisation de l'oxime. — 2 gr. d'oxime sont traités en solution chloroformique par 1 molécule de PCl^5 . La réaction achevée, on distille le chloroforme et on ajoute de l'eau chaude. Il se sépare une matière passablement goudronneuse. Le tout est épuisé au benzène, l'extract, séché, est additionné d'éther de pétrole.

Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux fondant à 122 qui ont été identifiés avec l'anilide pyromucique déjà préparé par Schiff (1).

Cet anilide se dédouble, d'ailleurs, quand on le chauffe à 18° avec de l'eau de baryte, en aniline et acide pyromucique.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 9. — Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur la dithiobenzoylacétone; par M. V. VAILLANT.



décrit antérieurement un certain nombre de réactions, se combine facilement à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine pour donner l'oxazol et le pyrazol correspondants.

Préparation de l'oxazol. — On dissout dans l'alcool 13 gr. (1 mol.) de dithiobenzoylacétone et l'on ajoute 9^{gr},2 de chlorhydrate d'hydroxylamine, quantité théoriquement nécessaire pour former une dioxime. On introduit ensuite dans le mélange la quantité de carbonate de potasse calculée pour la décomposition totale du chlorhydrate d'hydroxylamine.

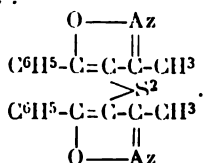
Il est avantageux d'opérer en solution alcoolique à 65-70 degrés centésimaux; on additionne le liquide de la quantité d'éther nécessaire pour dissoudre la dithiobenzoylacétone, car ce corps est peu soluble dans l'alcool, même bouillant. La réaction peut se faire dans un petit ballon que l'on adapte à un réfrigérant à reflux et que l'on chauffe à l'ébullition au B.-M. pendant environ une heure.

On décante ensuite pour éliminer la majeure partie du chlorure de potassium formé et l'on évapore à environ la moitié du volume primitif. Par refroidissement il se forme immédiatement un abondant feutrage de paillettes jaune clair d'apparence nacrée.

Ce dérivé, purifié par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant, fond à 91-92°.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique, en employant comme dissolvant le benzène, a été trouvé égal à 366. Le chiffre théorique correspondant à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^2$ est 380. Le dosage d'azote a fourni : matière, 0^{gr},501; température, 16°, pression, 764 mm.; azote, 30^{cc},9 — soit en centièmes, trouvé : Az, 7,43 — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^2$: Az, 7,37.

Ce composé est donc l'oxazol de la dithiobenzoylacétone et sa formule de structure est :



Préparation du pyrazol. — On dissout à chaud 13 gr. (1 mol.)

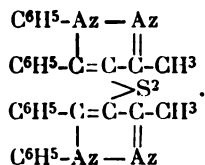
de dithiobenzoylacétone dans l'acide acétique à 80 0/0 et l'on ajoute 7^{gr},2 2 mol.) de phénylhydrazine également dissoute dans le même dissolvant. Le liquide se colore en rouge foncé. On chauffe ensuite au B-M pendant environ une heure, puis on laisse refroidir et on étend de beaucoup d'eau. Il se précipite une huile de couleur rouge que l'on rassemble, en agitant avec quelques centimètres cubes de chloroforme. Ce liquide décanté et abandonné à l'évaporation dans le vide se prend au bout de quelques jours en une masse cristalline solide.

Cette substance est alors purifiée par plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et d'alcool.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique, en employant comme dissolvant le benzène est 508. Le chiffre théorique correspondant à la formule $C^{32}H^{36}Az^4S^2$ est 530.

Le dosage d'azote effectué par le procédé Kjeldahl, en attaquant la substance par l'acide sulfurique à 50 0/0 d'anhydride, a fourni : matière, 0^{gr},310 ; AzH^3 , 0^{gr},0384 — soit en centièmes, trouvé : Az, 10,30 — calculé pour $C^{32}H^{36}Az^4S^2$: Az, 10,57.

Ce composé est donc le pyrazol de la dithiobenzoylacétone, dont la formule de structure est :



C'est une poudre cristalline jaune fondant à 162°.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Lille,
laboratoire de M. Buisine.)

N° 10. — Sur les essences de géranium; par MM. JEANCARD et SATIE.

Les essences de géranium ont, en parfumerie, des valeurs variables suivant leur origine, il nous a paru intéressant de faire une étude comparative de ces différentes essences, au point de vue de leurs propriétés physiques et de leur teneur en éthers.

Les essences étudiées présentaient toutes les garanties désirables quant à leur pureté; quelques-unes avaient été distillées par nous-mêmes. — Les échantillons ont été prélevés sur des lots importants d'essences distillées en 1898 et 1899.

Le dosage direct des éthers suivant la méthode habituelle a donné les chiffres suivants :

	Comptés en $C^{12}H^{10}O^8$.
Géranium de Cannes	19.11 %
— d'Espagne.....	23.03
— de Corse.....	21.07
— d'Afrique	23.03
— de Bourbon.....	25.95
— de l'Inde.....	15.05

Ces chiffres sont sensiblement les mêmes que ceux indiqués généralement (1).

Il est un fait sur lequel il convient d'insister : les essences de géranium contiennent des acides libres. Tous les industriels ont constaté que, pendant la distillation de ces essences, les réfrigérants sont fortement attaqués, et que les mains des ouvriers employés au chargement des alambics, se couvrent de gerçures.

Il y a lieu de tenir compte de l'acidité de ces essences et de ne pas se contenter de leur teneur en éthers.

Nous avons dosé l'acidité de la manière suivante : on pèse 3 gr. d'essence; on ajoute 10 cc. d'alcool à 96° et 10 cc. de potasse demi-normale. Après un contact de deux minutes, on précipite l'eau et on titre l'excès d'alcali par l'acide sulfurique au centièmes. Le nombre de milligrammes de potasse combinée pour 1 gr. d'essence donne le coefficient de saponification à froid.

Il est essentiel de ne pas prolonger le contact avec l'alcali au-delà de deux minutes pour éviter une saponification partielle.

Nous ne prétendons pas éviter entièrement toute saponification; mais le contact étant très court, les essais faits constamment de la même façon, et la vitesse de saponification facilement mesurable au-delà de deux minutes, ainsi que le montre le tableau suivant, nous pensons que le coefficient à froid est un chiffre égal ou peu supérieur à celui qui correspond à la teneur réelle en acide.

Pour une essence de géranium d'Afrique nous avons trouvé les chiffres suivants :

Pour un contact de	2 minutes.....	42.93
—	5 —	43.06
—	10 —	43.86
—	20 —	45.73
—	40 —	48.53
—	1 heure.....	49.35
—	2 —	49.93
Limite à chaud		65.80

(1) CHARABOT, DUPONT et PILLET, *Les huiles essentielles et leurs principes constituants*, p. 112.

Dans la suite, nous appellerons coefficient à *chaud*, le coefficient de saponification ordinaire.

La détermination du coefficient à *froid* permet de constater que les essences de géranium s'oxydent au contact de l'air.

Une essence de géranium de Bourbon, abandonnée pendant deux mois, dans un flacon incomplètement rempli, a donné les chiffres suivants :

En septembre 1899.....	56.00
En novembre 1899.....	66.73

Pour un géranium de Cannes, dans les mêmes conditions, le coefficient a varié dans le courant d'une année de 26,6 à 29,66.

Nous donnons dans le tableau suivant les propriétés physiques et la teneur en éthers vrais des différentes essences de géranium.

	DENSITÉ à 15°.	POUVOIR ROTATOIRE à 15° à 100mm.	COEFFICIENTS de saponification		ÉTHERS	ALCOOLS
			à chaud.	à froid.	p. 100.	p. 100.
Géranium de Cannes.....	0,8972	-9,40	54.80	26.80	9.80	61.31
— d'Espagne.....	0,9073	-7,30	65.80	43.40	7.84	66.23
— de Corse.....	0,9012	-8,00	60.20	40.13	7.00	68.55
— d'Afrique.....	0,9006	-8.06	65.80	42.93	8.08	63.19
— de Bourbon.....	0,8905	-8,30	71.00	56.00	6.65	71.28
— de l'Inde.....	0,8960	-0,48	43.00	9.60	11.20	84.63

Les éthers sont calculés en $C^{12}H^{20}O^3$ et en tenant compte de l'acidité. — Les alcools sont calculés en $C^{10}H^{18}O$, et les chiffres donnés indiquent la teneur en alcool total.

La solubilité de ces essences dans l'alcool dilué est sensiblement la même. Un volume d'essence se dissout sans 0,9 à 1 vol. d'alcool à 80° ou dans 2 à 2,3 vol. d'alcool à 70 0/0 à 15°.

Les essences de géranium renferment donc des quantités variables d'acides, et il y a lieu de tenir compte de cette acidité dans la détermination des éthers. Ces essences s'oxydent au contact de l'air. En mettant à part le palma rosa, c'est le géranium de Cannes qui contient le moins d'acides libres et qui en outre, s'oxyde le moins rapidement.

Il nous paraît possible de déduire de ces essais une méthode permettant de distinguer les essences de géranium d'origines différentes, ce qui n'a été possible jusqu'à ce jour que pour quelques-unes d'entre elles.

**N° 11. — Sur l'absorption de l'iode par les végétaux;
par M. P. BOURCET.**

Des plantes diverses cultivées sur un même sol absorbent en proportions différentes les diverses substances minérales que ce sol peut contenir. Bunsen observait, il y a longtemps, que certaines espèces végétales peuvent enlever du rubidium à des terrains dans lesquels ce métal est tellement disséminé que l'analyse spectrale ne permet pas de le reconnaître. Grandeau a fait une remarque analogue pour le lithium et le césium. J'ai pensé que certains végétaux devaient absorber, dans le sol ou dans les eaux, l'iode nécessaire à la structure de leurs protoplasmas et peut-être à l'accomplissement de fonctions spéciales. Mais, comme des expériences portant sur un nombre considérable d'espèces et de genres, m'auraient entraîné trop loin, j'ai limité ces premières recherches à un certain nombre de plantes comestibles, mon intention étant d'étudier en même temps comment l'iode s'introduit, par l'alimentation, dans l'économie animale.

Plusieurs mètres cubes de terre furent bien brassés à la pelle et ce mélange rendu homogène par des tamisages successifs. Cinq échantillons, pris au hasard dans la masse parfaitement brassée, firent trouver une teneur moyenne en iode de 0^{ms},83 par 100 kilogrammes. Cette terre fut disposée en plates-bandes sur lesquelles on sema un certain nombre de graines. Les végétaux furent récoltés au fur et à mesure de leur maturité et l'iode y fut dosé par la méthode que j'ai déjà décrite (*Comptes rendus*, t. 128, p. 1120; *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 551, 3^e série). Voici les résultats auxquels je suis arrivé :

		Milligrammes par kilogramme.
<i>Solanées</i>	<i>Solanum tuberosum</i> (pomme de terre).....	0,000
	<i>Lycopersicum esculentum</i> (tomate).....	0,07
	<i>Solanum melongena</i> (aubergine).....	0,01
<i>Cucurbitacées</i> ..	<i>Cucumis sativus</i> (concombre).....	0,012
	<i>Cucumis sativus</i> (cornichon).....	0,00
	<i>Cucumis melo</i> (melon).....	0,06
	<i>Cucurbita maxima</i> (potiron).....	0,017
<i>Crucifères</i>	<i>Raphanus sativus</i> (petite rave).....	0,18
	<i>Brassica napus</i> (navet).....	0,21
	<i>Brassica napus</i> (raves).....	0,16
	<i>Raphanus napus</i> (radis noir).....	0,00

	Milligrammes par kilogramme.
<i>chénopodiacées</i> ... Beta rapa (bette rouge)	0,14
Beta cycla (côtes de bette)	0,38
Spinacia oleracea (épinard)	0,021
<i>légumineuses</i> .. Faba vulgaris (fève)	0,14
Phaseolus vulgaris (haricots verts)	0,32
Phaseolus vulgaris (haricots de Soissons) ..	0,013
Pisum sativum (pois verts)	0,081
<i>liacées</i>	
Allium sativum (ail)	0,91
Allium cepa (oignon)	0,24
Allium porrum (poireau)	0,12
<i>lygonées</i>	
Rumex acetosa (oseille)	0,047
<i>ombellifères</i> ... Scandix cerfolium (cerfeuil)	0,14
Petroselinum sativum (persil)	0,00
Daucus carotta (carotte)	0,00
<i>synanthérées</i> .. Lactuca sativa (laitue)	0,096
Cichorium intybus (chicorée)	0,000
Cichorium angustifolium (escarole)	0,000

Ce tableau démontre que, dans des conditions identiques de température, d'humidité, d'exposition, certaines plantes absorbent beaucoup plus d'iode que d'autres, et que quelques-unes même n'en absorbent aucune trace.

Malheureusement mes expériences ont porté sur un nombre trop restreint de végétaux pour pouvoir définir les conditions multiples qui président à cette absorption. Elles ont pourtant été suffisantes pour montrer que certaines familles, les Liliacées et les Chénopodiacées accumulent beaucoup plus d'iode que certaines autres, les Umbellifères ou les Ombellifères, par exemple. On voit aussi que dans le même genre végétal l'absorption de ce métalloïde varie avec la variété : les synanthérées et les Crucifères en offrent des exemples bien expressifs.

Dans une prochaine note, je me propose de montrer que ce phénomène de sélection spécifique de l'iode se produit aussi dans les mêmes organes d'une même espèce animale.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Armand Gautier à la Faculté de médecine.)

12. — Cause d'erreur dans la recherche du sucre dans l'urine au moyen de la liqueur de Fehling ; par M. J. EURY.

Dans la recherche du sucre dans l'urine au moyen de la liqueur de Fehling, on ne doit conclure à la présence du sucre que lorsqu'il y a formation d'un précipité d'oxydure de cuivre.

Or, il m'est arrivé assez fréquemment de rencontrer des urines qui ne donnaient pas de précipité rouge à l'ébullition avec la liqueur de Felhing et qui, cependant, contenaient du sucre souvent en quantité assez considérable.

Lorsque, dans un tube, on chauffe ces urines avec la liqueur cupro-potassique, on observe une décoloration rapide de la liqueur *qui cependant reste limpide* ; puis, si on abandonne le tube à lui-même, la partie supérieure du liquide se colore rapidement en rouge brun, un précipité brun se forme qui ne tarde pas à envahir la masse du liquide et tombe ensuite au fond du tube.

J'ai d'abord étudié la réaction en elle-même et j'ai ensuite recherché quelle pouvait en être la cause.

Ayant remarqué que le précipité brun ne se formait jamais pendant l'ébullition, mais au contraire pendant le refroidissement du tube et toujours en partant de la surface, j'ai pensé qu'il était dû à une oxydation de l'oxyde cuivreux au contact de l'air qui rentrait dans le tube pendant le refroidissement.

Pour m'en assurer, j'ai opéré, dans un ballon mis en communication avec une trompe, et après avoir fait le vide, j'ai porté le liquide à l'ébullition.

La décoloration s'est produite rapidement, la liqueur restant limpide ; puis j'ai laissé refroidir dans le vide. Le liquide est resté parfaitement clair.

Si, après refroidissement, je laissais rentrer l'air, il ne se faisait pas de précipité brun.

Si au contraire, je cessais le vide, lorsque la liqueur était encore chaude, le précipité brun apparaissait aussitôt.

La formation du précipité brun était donc due à une oxydation qui ne se produisait qu'à chaud, ce qui expliquait pourquoi, dans certains cas, lorsque le tube avait été peu chauffé, ou se refroidissait très rapidement, il ne se formait pas de précipité.

Mais ce précipité n'était pas de l'oxydure de cuivre, et il n'était pas permis de conclure à la présence du sucre. Cependant, ces urines, examinées au polarimètre, donnaient des déviations à droite correspondant à des doses de glucose souvent considérables, concordant d'ailleurs avec la densité.

Cette réaction était donc due à une ou plusieurs substances étrangères. Il y avait lieu de chercher à les précipiter au moyen de réactifs divers.

L'extrait de saturne et l'acétate neutre de plomb ne me donnèrent aucun résultat. Je fus plus heureux avec les sels de mercure. En effet, l'urine déféquée par l'acétate, le nitrate ou le bichlorure de

mercure, en présence de carbonate de soude, donnait ensuite la réaction normale du glucose.

Les substances qui troublaient la réaction étaient donc entraînées par ce précipité mercurique. Or, on sait que, dans l'urine normale, parmi les substances qui ne précipitent pas par les sels de plomb, mais sont entraînées par les précipités mercuriques, se trouvent l'urée et les autres substances azotées à l'exception de l'acide urique et de l'acide hippurique qui sont entraînés par les sels de plomb.

Parmi les autres substances azotées qui accompagnent l'urée se trouve la créatinine.

Je me proposai donc de rechercher, dans ce précipité mercurique, quelle était la substance qui gênait la réaction du glucose.

Le précipité fut mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée fut évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool à 90°. Cette solution fut additionnée de chlorure de zinc. Au bout de 24 heures les cristaux de chlorure double de zinc et de créatinine furent séparés de la liqueur qui fut évaporée à sec, reprise par l'eau, additionnée d'acétate de plomb pour enlever l'excès de chlorures, enfin additionnée de glucose et chauffée avec une petite quantité de la liqueur de Fehling. Il se forma aussitôt un précipité rouge d'oxydure de cuivre. La réaction était normale.

D'autre part, les cristaux de chlorozincate de créatinine furent repris par l'eau bouillante décomposés par l'hydrate de plomb et la solution de créatinine ainsi obtenue additionnée de glucose et chauffée avec la liqueur de Fehling. Il ne se forma pas de précipité à l'ébullition et par refroidissement j'obtins un précipité brun, comme cela s'était passé avec l'urine dont j'étais parti.

Je renouvelai cette dernière expérience avec la créatinine pure et j'obtins la même réaction.

Les bases créatiniques d'Armand Gautier (crusocratinine, xanthocréatinine, amphicréatinine) empêchent aussi la formation du précipité (1).

On peut donc admettre que les bases créatiniques sont susceptibles de se combiner à l'oxyde cuivreux produit par l'action du glucose sur la liqueur de Fehling, pour donner une combinaison soluble qui s'oxyderait à chaud sous l'influence de l'oxygène de l'air, en donnant un précipité d'oxyde cuivrique ou peut être d'une combinaison *cuivrique* de créatinine.

(1) J'ai opéré sur le mélange de ces bases cristallisées retirées de l'extrait de viande.

Il faut, pour que la réaction se produise, que la quantité de créatinine mise en présence de la liqueur de Fehling soit suffisante pour retenir en solution tout le cuivre qu'elle contient. La quantité de glucose ne paraît pas intervenir.

Elle peut donc se produire avec des urines sucrées très riches en créatinine, ou tout simplement lorsqu'on opère avec un excès d'urine sucrée, ce que l'on est obligé de faire lorsque l'urine contient très peu de glucose.

On peut d'ailleurs reproduire cette réaction avec une urine normale additionnée de glucose.

On peut tirer de là une conclusion pratique, c'est que lorsqu'on se trouve en présence d'une réaction douteuse à la liqueur de Fehling, il faut toujours déféquer l'urine par les sels de mercure, méthode qui tend à se généraliser à l'heure actuelle.

Je me suis assuré, d'autre part, que ni l'urée, ni l'acide urique, ne donnaient la même réaction.

Je me réserve de continuer cette étude, et dans le cas où les bases créatiques seules donneraient cette réaction, d'en tirer un procédé de dosage de ces bases dans l'urine.

N° 13. — Dosage du phosphore dans les composés organiques; M. Ch. MARIE.

Ayant eu un grand nombre d'analyses de composés phosphorés à effectuer, j'ai cherché à éviter l'emploi toujours désagréable des tubes scellés. Après avoir essayé différents modes d'oxydation, je me suis arrêté à l'emploi du permanganate de potasse en solution azotique. L'analyse doit être menée de la manière suivante : La prise d'essai est dissoute d'abord dans l'acide azotique concentré employé en excès, par exemple, 15 à 20 cc. pour 1 gr. de matière. Puis on chauffe doucement et on projette peu à peu du permanganate finement pulvérisé. D'abord le permanganate se dissout, puis se réduit, en même temps qu'il se précipite de l'oxyde de manganèse. On attend pour ajouter de nouveau du permanganate la décoloration de la solution. Peu à peu cette décoloration met plus de temps à se produire et en arrête l'oxydation quand une nouvelle quantité de permanganate ajoutée donne une solution qui reste franchement rouge quelques minutes.

Avec les composés de la série grasse, la destruction de la matière organique se fait très rapidement ; avec les composés aromatiques, elle est beaucoup plus lente et pour éviter d'employer inutilement beaucoup de permanganate, il faut n'ajouter ce dernier

que par très petites portions à la fois et seulement quand la quantité précédemment ajoutée a totalement réagi.

On laisse alors refroidir, puis goutte à goutte, on verse une solution au dixième d'un azotite alcalin. L'oxyde de manganèse se dissout très facilement si le permanganate employé était finement pulvérisé, et on obtient une liqueur entièrement limpide. On chauffe quelque temps pour chasser les vapeurs nitreuses et concentrer la solution, puis on ajoute la quantité nécessaire de solution molybdique pour précipiter le phosphore contenu.

A partir de ce moment, le dosage rentre dans la méthode ordinaire à laquelle toutefois il convient d'apporter les précautions suivantes. Le phosphomolybdate doit être lavé avec soin jusqu'à disparition totale du manganèse. On suit d'ailleurs facilement le lavage en chauffant un peu du liquide filtré avec du bioxyde de plomb qui donne, comme on le sait, du permanganate. Cette élimination du manganèse est importante car ce métal pourrait se retrouver dans le phosphate ammoniaco-magnésien, par suite de son oxydation en solution ammoniacale et de la précipitation à l'état de bioxyde hydraté qui en est la conséquence.

On doit aussi laver très soigneusement le phosphate ammoniaco-magnésien pour éliminer complètement le molybdène et pour entre le lavage la réaction la plus sensible est la suivante. Au liquide ammoniacal qui passe on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, quelques gouttes de sulfocyanure d'ammonium et une grenaille de zinc. La solution se colore en rose tant qu'il reste du molybdène en solution.

Ainsi conduite, l'analyse est très rapide et n'exige aucun matériel particulier. On peut mener de front un grand nombre d'essais et opérer sur des quantités de matière suffisantes pour avoir des dosages exacts. Cette dernière considération a son importance pour les produits dont la teneur en phosphore est faible.

Pour vérifier la méthode, je l'ai appliquée à un grand nombre de composés parmi lesquels certains, tels que l'acétodiphosphite ammoniaco calcique de Baeyer(1), sont extrêmement difficiles à oxyder, même par l'acide azotique fumant en tube scellé à 200°. Les résultats obtenus se sont montrés absolument identiques à ceux donnés par la méthode ordinaire.

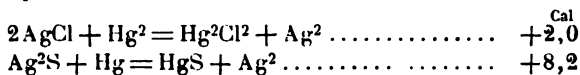
Ce procédé s'applique, ainsi que je l'ai vérifié, aux glycérophosphates et simplifiera l'analyse de ces composés si répandus à l'heure actuelle.

(Faculté des sciences, laboratoire de chimie appliquée).

(1) BAAYER et HOFMANN, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1973.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Déplacement réciproque des métaux; Alb. COLSON (*C. R.*, t. 129, p. 825; 20.21.99). Le déplacement des métaux par l'hydrogène ne donnant pas de réactions réversibles, l'auteur cherche s'il existe d'autres métaux volatils capables de déplacer un métal fixe avec dégagement de chaleur. Le mercure et l'argent semblent bien indiqués, car on a :



Si les actions inverses sont possibles, elles seront endothermiques.

$\text{Hg}^2\text{Cl}^2 + \text{Ag}$. — Ce mélange, fait dans un petit tube, est chauffé dans le vide au bain d'huile, à 170°, la réaction commence; elle est très nette à 260°, il y a condensation de mercure en gouttelettes. Hg^2Cl^2 se volatilise aussi partiellement; donc la présence simultanée des deux vapeurs de mercure et de Hg^2Cl^2 ne permet pas d'assimiler cette réaction à une dissociation hétérogène comme celle de CO^3Ca .

$\text{HgS} + \text{Ag}$. — Le résultat diffère du précédent. Entre 150 et 300°, la réaction est limitée par la tension de la vapeur de mercure, car, d'autre part, Hg est absorbé par Ag^2S faiblement chauffé, d'une part, le système $\text{HgS} + \text{Ag}^2$, chauffé dans le vide de Crookes au bain d'huile, émet des vapeurs mercurielles d'une façon constante, dès 150°. Ce dégagement de vapeur est indépendant de la quantité de Ag^2S qui existe dans le système.

$\text{CdS} + \text{Cu}$. — Le cadmium réagit vers 350° dans le vide sur les sulfures Cu^2S et FeS , en dégageant de la chaleur. Cependant la réaction $\text{CdS} + \text{Cu}^2 = \text{Cu}^2\text{S} + \text{Cd}$ ne paraît pas limitée par la vapeur de cadmium, car CdS est dissociable dans les conditions de l'expérience. L'oxyde de cadmium se comporte comme le sulfure. — Ainsi donc, si, par le vide, on élimine l'action perturbatrice de l'oxygène et des gaz que retiennent les corps solides, on peut établir que le déplacement direct de l'argent par le mercure est, dans certains cas, une réaction réversible limitée par une tension de vapeur métallique, comme une dissociation hétérogène l'est par une tension gazeuse.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants ;
par **MM. E. CHARABOT, J. DUPONT et L. PILLET.** — Librairie
polytechnique Ch. Béranger, éditeur (1002 pages, prix 20 fr.)

Dans la préface magistrale qu'il a écrite pour ce livre M. Grimaux dit que le besoin s'en faisait sentir et en recommande l'étude aux chimistes. Ce n'est point un mérite banal que de combler à la fois une lacune scientifique et industrielle comme le fait l'ouvrage de MM. Charabot, Dupont et Pillet.

L'étude des huiles essentielles n'a porté tout d'abord que sur la partie la plus considérable qu'elles renferment. Les travaux de Liebig et Woehler sur l'essence d'amandes amères, de Dumas et de Cahours sur l'essence d'anis, ceux de Berthelot sur le camphre, l'essence de térébenthine et l'essence d'ail avaient trouvé que ces divers produits sont formés en majeure partie d'un ou de plusieurs composés nettement définis ; mais, à part de rares exceptions, la constitution de ces produits n'avait pas été démontrée et leur synthèse n'avait pas été faite.

Dans le cours de ces quinze dernières années une pléiade de savants parmi lesquels nous mentionnerons Wallach, Von Baeyer, Tiemann, Bouveault, Barbier, Wagner, Bouchardat et Lafont ont abordé ces deux problèmes, accumulant un nombre considérable de travaux, découvrant beaucoup de nouveaux principes immédiats, établissant les liens qui réunissent les carbures terpéniques aux alcools acycliques qui les fournissent et élucidant la constitution d'un certain nombre d'entre eux.

Il fallait condenser tous ces travaux, et faire la critique des expériences contradictoires : c'est la partie théorique de l'ouvrage qui a été pleinement remplie ; mais, à ce sujet important, les auteurs ont joint une partie pratique, non moins utile, dans laquelle ils apportent le concours de leur propre expérience. Ils donnent la composition moyenne des essences, les variations qu'elles subissent suivant la localité, l'époque de la récolte et la partie de la plante utilisée ; ils signalent le plus souvent les variations produites d'une année à l'autre en donnant des analyses avec des chiffres à l'appui.

L'examen des propriétés physiques, le dosage des éthers, des

alcools, des aldéhydes, des phénols, en un mot de tous les principes intéressants y sont décrits avec le plus grand soin, permettant ainsi de s'assurer de la valeur d'une essence non seulement par ses propriétés physiques, mais mieux encore par sa composition chimique.

Des indications bibliographiques complètes permettent de se reporter aux mémoires originaux.

Ce livre résumant l'histoire des huiles essentielles jusqu'à ce jour est indispensable à tous ceux qui s'occupent de cette partie de la Chimie, aussi bien au point de vue pratique qu'au point de vue théorique.

A. DÉHAL.

Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, construits par J. DUJARDIN, succ^r de SALLERON, 3^e édit. Un volume de 224 pages, avec 96 figures dans le texte, planche en couleur des ferments et maladies du vin, tableaux, etc. Broché, 3 fr. 50; *franco*, 4 fr. Cartonné, 4 fr. 50; *franco*, 5 fr.

Nous n'avons pas à faire valoir ici l'utilité des instruments de précision appliqués à l'œnologie; vulgarisés par M. Salleron depuis plus de 40 ans, et dont l'usage est recommandé dans toutes les publications vinicoles; les deux éditions de cette Notice, publiées en 1881 et 1887, ont eu un succès considérable et à l'exemple de nos petits alambics d'essai, nous pouvons dire que cet ouvrage se trouve entre les mains de tous ceux que le vin intéresse à quelque titre que ce soit.

Nous avons réuni, dans cette nouvelle édition, toutes les descriptions de nos appareils, tous les procédés d'analyse les plus pratiques, qu'un vigneron ou qu'un négociant puisse mettre en œuvre lui-même, sans être pour cela chimiste.

Nous y avons ajouté les Lois relatives au mouillage et au vinage, les Instructions pratiques adressées à ce sujet aux laboratoires de l'Etat par le Comité consultatif des Arts et Manufactures et qui leur servent de base pour l'analyse des vins (*Règle acide alcool*, etc.); ce sont les procédés recommandés par cette instruction que nous nous sommes surtout efforcé de mettre à la portée de tous.

Nous avons consacré un long chapitre à l'examen microscopique des vins et de leurs maladies, et, nous inspirant des travaux les plus récents sur cet intéressant sujet, nous y avons joint une planche en couleur, permettant de les caractériser plus facilement.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 14. — Sur l'action du mercure sur l'iodure de méthylène ;
par M. V. THOMAS.**

Tandis que les dérivés organométalliques dans lesquels les valences métalliques sont saturées par des radicaux monovalents ont été longuement étudiés, il n'en est plus de même des dérivés organométalliques que la théorie permet de prévoir par substitution à plusieurs atomes d'hydrogène d'un carbure, d'atomes métalliques di, tri, tétravalents.

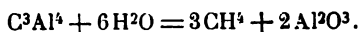
Dans l'espoir d'isoler des combinaisons métalliques de gaz oléifiant, Wanklyn et Von Than (1) étudièrent l'action du mercure et du zinc sur l'iodure d'éthylène. Mais ces chimistes ne purent arriver au but visé. En 1880, Sakuray (2) reprit leurs expériences, en substituant à l'iodure, le chlorure, le bromure et même le chloroiodure d'éthylène, mais malheureusement il ne fut pas plus heureux que ses devanciers.

Toutefois ce savant eut l'idée de remplacer les composés halogénés éthyléniques par l'iodure de méthylène. En abandonnant de l'iodure de méthylène et du mercure métallique en tube scellé, en présence d'une petite quantité d'iodure mercurieux, il put constater qu'après 4 ou 5 jours, le contenu du tube s'était transformé en une masse blanc jaunâtre, qui après quelques temps encore prenait une couleur rouge. A l'ouverture du tube, il n'observa aucune trace de dégagement gazeux. Le produit de la réaction consistait principalement en deux composés, dont l'un se dissolvait bien dans l'iodure de méthylène, l'autre, au contraire, y était tout à fait insoluble. Le composé soluble représenterait d'après cet auteur le dérivé $\text{CH}_2\text{I-HgI}$. Le dérivé insoluble n'a pas été analysé.

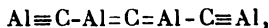
(1) *Chem. Soc.*, t. 12, p. 258.

2. *Chem. Soc.*, 1880, t. 1, p. 658.

Plus récemment M. Moissan (1) a pu préparer le carbure d'aluminium C^3Al^4 . En le décomposant par l'eau, il a réalisé une remarquable synthèse du méthane :



Il en résulte que ce carbure d'aluminium correspond bien à la formule :



et représente le premier dérivé organo-métallique connu, dans lequel chaque valence du métal ne se trouve pas saturée par un radical carboné monovalent.

Les recherches que j'ai entreprises ont pour but de déterminer la façon dont se comportent les différents métaux vis-à-vis de l'iode de méthylène. J'ai pensé qu'il était utile tout d'abord de reprendre l'expérience de Sakuray.

Action du mercure sur l'iode de méthylène à froid. — En laissant en contact Hg, Hg^2I^2 et CH^2I^2 pendant plusieurs jours, j'ai obtenu les composés décrits par Sakuray ; mais l'iode mercurieux, contrairement à ce que dit ce chimiste, ne paraît jouer aucun rôle. En effet, la réaction se produit tout à fait identique si on opère en l'absence de ce sel.

Je reviendrai dans une prochaine note sur les composés ainsi obtenus.

Action du mercure sur l'iode de méthylène à chaud. — Si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on opère à chaud, la réaction devient plus rapide ; mais au delà d'une certaine température il y a formation de produits gazeux. J'ai étudié la réaction aux environs de 200° .

A cet effet, 40 gr. de mercure sont chauffés avec 22 gr. d'iode de méthylène entre 190 et 200° en tube scellé, pendant 10 à 12 h. Le tube, après réaction, contient de grands cristaux d'iode mercurique, les uns rouges, les autres jaunes. Le liquide a complètement disparu.

Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à mercure et soumis aux essais suivants :

- 1° Traitement à la potasse : absorption nulle.
- 2° Traitement à l'acide pyrogallique : absorption nulle.
- 3° Traitement au chlorure cuivreux acide : absorption nulle.
- 4° Traitement au brome : absorption nulle.
- 5° Traitement à l'acide sulfurique fumant : absorption nulle.

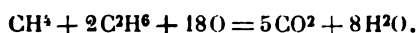
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 2, p. 1010.

6° Traitement au chlorure cuivreux ammoniacal : absorption nulle.

L'analyse eudiométrique a donné les nombres suivants :

Prise d'essai.....	2,27
Oxygène introduit.....	8,22
Volume après l'étincelle.....	6,1
Volume après l'absorption par KOH.....	3,1
Reste non absorbé par l'acide pyrogallique....	0,44
Oxygène non employé.....	2,75

Comme il résulte des essais préliminaires que les gaz formés appartiennent à la série des carbures saturés, les résultats analytiques conduisent à les considérer comme un mélange de méthane et d'éthane dans le rapport $\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6$. En effet, la réaction de combustion est la suivante :

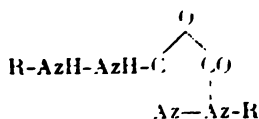


Cette réaction indique que 1 volume de carbures doit donner 2,5 de vapeur d'eau et 1,6 de gaz carbonique. Les nombres trouvés à l'analyse sont pour H_2O , 2,4, et pour CO_2 , 1,6.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des sciences de l'Université de Paris).

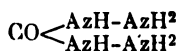
N° 15. — Sur la préparation des carbazides. Action des hydrazines sur les carbonates phénoliques; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

Il semble théoriquement que les carbo dérivés des hydrazines puissent se préparer avec facilité, comme les corps de constitution similaire, à l'aide de l'oxychlorure de carbone réagissant sur les bases hydraziniques. L'expérience démontre que cette réaction trop énergique aboutit à la formation de composés divers, dont l'un de forme cyclique de la formule



lorsqu'on fait intervenir une hydrazine primaire. On a été plus heureux en faisant réagir telle hydrazine sur l'éther carbonique

éthylque ou encore sur l'urée ou l'uréthane. La préparation indiquée par Curtius et Heidenreich (1) de la carbazide



par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther carbonique à 100° en est un exemple. La carbazide de la phénylhydrazine se prépare avec de bons rendements, comme nous l'avons vérifié, par action de cette base sur l'urée ou l'uréthane (2).

Nous avons reconnu que l'action des bases hydraziniques sur les carbonates phénoliques était encore un mode général de préparation des carbazides donnant d'excellents résultats. Il suffit de régler la température d'action suivant les hydrazines intervenant ou la nature de l'éther employé. Elles se forment suivant l'équation :



L'emploi du carbonate de phényle donne ainsi avec la phénylhydrazine la carbodihydrazide avec un rendement de 70 0/0.

a) *Action de l'hydrazine sur le carbonate phénylique.* — La solution aqueuse d'hydrazine réagit instantanément avec élévation de température sur le carbonate phénylique.

25 gr. d'hydrazine en solution dans 25 gr. d'eau ont été versés sur 25 gr. de carbonate de phényle. Le mélange s'échauffe; le carbonate se dissout. Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation en paillettes de *phénate d'hydrazine* qui fond à 63-64° et correspond d'après l'analyse à une combinaison de 4 mol. de phénol pour 1 mol. d'hydrazine ($\text{C}^6\text{H}^5\text{O}$)², $\text{AzH}^2\text{-AzH}^2$, ($\text{C}^6\text{H}^5\text{O}$)³ (Azote trouvé, 6.94; théorie, 6.86).

Ce phénate est facilement décomposable.

Du liquide isolé du phénate, évaporé dans le vide et repris par l'alcool absolu, on retire la carbazide $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH-AzH}^2 \\ \text{AzH-AzH}^2 \end{array}$, découverte par Curtius et Heidenreich et fondant à 152-153°.

Sans doute se forme-t-il le corps $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH}^2\text{AzH}^2 \\ \text{AzH-AzH} \end{array} \text{CO}$, sorte de biuret également signalé par ces chimistes dans l'action de l'hydrazine sur le carbonate d'éthyle. Nous n'avons pas opéré avec des quantités suffisantes pour l'isoler.

b) *Action de la phénylhydrazine sur le carbonate de phényle.* — On chauffe à 160-170° pendant 1 heure 1 mol. de carbonate

(1) *D. ch. G.*, t. 27, p. 55.

(2) S. SKINNER et P. RUHEMANN, *D. ch. G.*, t. 20, p. 3372.

phénylique, soit 25 gr., au sein de 4 mol. de phénylhydrazine, soit 50 gr. environ.

Il se dégage des traces de CO^2 . Le liquide jaunit à peine. Par refroidissement, on obtient une masse cristalline blanc jaunâtre, qu'on reprend à chaud par 200 gr. alcool à 60° fortement acidifié par l'acide chlorhydrique, pour enlever l'excès de phénylhydrazine. L'alcool coloré en jaune enlève le phénol formé et le chlorhydrate de phénylhydrazine.

Deux nouvelles cristallisations dans l'alcool à 60° donnent le produit pur correspondant à l'analyse à $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-AzH-C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH-AzH-C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. (Azote trouvé, 23.38; théorie, 23.14).

Le corps obtenu fond à $169-170^\circ$. Le point de fusion 151° donné par Skinner et Ruhemann ne nous paraît pas exact; à 151° le corps prend une teinte rose sans fondre; il semble subir un commencement d'altération.

Nous avons également préparé cette carbazide par action de la phénylhydrazine sur le carbonate de gaïacol. Les rendements sont bons quoique un peu moins élevés.

c Action de la méthylphénylhydrazine sur le carbonate phénylique. — Il s'agit de la méthylphénylhydrazine dissymétrique. Nous avons, en effet, reconnu que les hydrazines secondaires symétriques n'ont pas d'action sur les carbonates phénoliques, leur basicité ayant disparu. C'est le cas de l'hydrazobenzol qui ne réagit pas.

50 gr. méthylphénylhydrazine et 25 gr. carbonate de phényle sont chauffés 1 heure à $160-170^\circ$. On agite la masse avec de l'eau acidifiée par HCl pour enlever l'excès de base et une partie du phénol. Deux cristallisations dans l'alcool à 60° donnent un produit pur en cristaux blancs ne se colorant pas à l'air et donnant à l'analyse Az, 20.505 0/0. La formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-AzCH}^3\text{-C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH-AzCH}^3\text{-C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ exige 20.74 0 0.

Ce corps nouveau fond à $149-150^\circ$. Il ne distille pas sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 60° bouillant, soluble dans l'alcool fort, l'éther, le chloroforme, la benzine et la nitrobenzine.

Cette carbazide de la méthylphénylhydrazine colore en bleu intense les sels de cuivre, sans doute par formation d'une combinaison.

d Action de la naphthylhydrazine β sur le carbonate phénylique. — En faisant réagir 4 mol. de naphthylhydrazine β sur le

carbonate phénylique à 150° pendant 1/2 heure, soit 28 gr. base sur 8 gr. carbonate, on obtient en petite quantité un corps cristallisé, par cristallisation dans l'alcool à 60° d'abord acidulé par HCl, ensuite pur.

Ce corps correspond à $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-AzH-C}^{10}\text{H}^3\beta \\ \text{AzH-AzH-C}^{10}\text{H}^3\beta \end{smallmatrix}$. (Azote trouvé, 16.20; théorie, 16.37). Ce corps est soluble dans l'alcool fort et l'éther.

Si on fait réagir 2 mol. naphthylhydrazine sur 1 mol. carbonate phénylique, soit 14 gr. de base sur 8 gr. carbonate, en chauffant 3 heures à la température du bain-marie, on obtient une uréthane-hydrazinique. Comme précédemment, on traite la masse par l'eau avec HCl et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 80° en traitant par le noir animal.

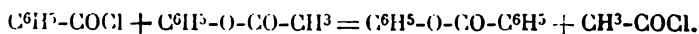
On recueille des paillettes légèrement jaunâtres correspondant à la formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-AzH-C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. L'analyse a donné, trouvé : Az, 10.01; (la théorie exige 9.93). C, 73.59; H, 4.77 — calculé : C, 73.38; H, 5.03. Ce corps ne fond pas sans décomposition.

Sans doute, le traitement des carbonates phénoliques par les hydrazines en proportion calculée permettrait d'obtenir des uréthanes aromatiques analogues à celles que nous signalons pour la naphthylhydrazine β .

Ces recherches seront poursuivies.

N° 16. — Transformation en éthers benzoïques des éthers acétiques du phénol ordinaire, du paracrésol et du thymol; par M. F. BODROUX.

En chauffant à 180° un mélange de chlorure de benzoyle et d'acétate de phényle, en présence du chlorure de zinc, M. Dœbner (1) a obtenu du benzoate de phényle d'après l'équation :



J'ai réalisé cette transformation par l'action directe à la température ordinaire du chlorure de benzoyle sur l'acétate de phényle à l'aide de la poudre de zinc.

15 gr. de chlorure de benzoyle étaient placés avec 10 gr. d'acétate de phényle dans un ballon de 200 cc. de capacité. Je versais dans le mélange quelques grammes de poudre de zinc. Il ne se

(1) *Liebig's Annalen*, t. 210, p. 255.

produisait d'abord rien, mais, peu à peu, le mélange s'échauffait et au bout de quelques minutes, une réaction tumultueuse se déclarait donnant naissance à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Elle cessait presque aussitôt, et le produit versé dans une capsule et abandonné à lui-même, se solidifiait au bout de quelques heures, en une masse cristalline souillée de quelques produits goudronneux.

La solidification pouvait être obtenue plus rapidement en agitant avec une solution étendue de potasse les résultats de la réaction.

Ce produit solide recueilli, séché, puis dissous à chaud dans un mélange d'alcool et d'eau en parties égales, se déposait par refroidissement sous forme de grands prismes incolores, fondant sans décomposition à 69°.

Je l'ai identifié au benzoate de phényle par ses propriétés et par l'étude des produits de sa saponification. La potasse alcoolique, en effet, le dédouble facilement en acide benzoïque et phénol.

La transformation de l'éther acétique du phénol en éther benzoïque est à peu près totale.

Cette manière d'agir en présence de la poudre de zinc n'est pas particulière à l'acétate de phényle seul. La réaction se passe de la même manière avec les éthers acétiques du paracrésol et du thymol et j'ai obtenu finalement les éthers benzoïques de ces deux phénols.

Au contraire avec l'acétate du naphthol β il ne se produit de réaction que vers 80°, mais elle est due simplement à la décomposition du chlorure de benzoyle par le zinc et à la fin de l'opération on peut retirer l'éther acétique inaltéré.

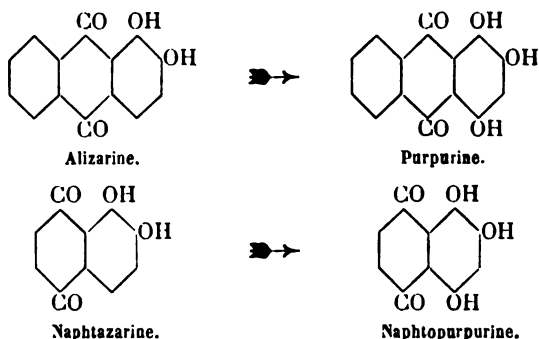
(Laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers).

N° 17. — La naphtopurpurine, un produit d'oxydation de la naphhtazarine; par M. G.-F. JAUBERT.

En étudiant l'action de l'acide nitrique sur la naphhtazarine de Roussin, j'ai remarqué que, dans certaines conditions se rapprochant d'une oxydation, il se formait une matière colorante rouge encore inconnue. Était-ce un dérivé nitré, but de ces recherches? Un dosage d'azote me montra facilement qu'il n'en était rien et que j'avais à faire à un simple produit d'oxydation.

La naphhtazarine, qui montre la plus grande analogie de constitution avec l'alizarine, se laisse oxyder dans les mêmes conditions que cette dernière. Le produit d'oxydation de l'alizarine étant la purpurine, trouvée par M. F. de Lalande, j'ai dénommé ma nou-

velle substance *naphtopurpurine*, et tout me porte à croire que l'oxydation de la naphtazarine a lieu d'une façon identique à celle de l'alizarine, soit :



La formule ci-dessus, répondant du reste aux analyses que j'ai faites, montre que la naphtopurpurine n'est autre chose qu'une trioxy- α -naphtoquinone. La naphtopurpurine est aisément obtenue par la méthode suivante :

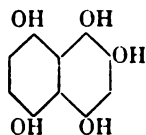
On pulvérise dans un mortier 40 gr. de naphtazarine bien sèche (noir d'alizarine X du commerce) et 80 gr. de bioxyde de manganèse ordinaire, jusqu'à ce que l'on ait un mélange bien intime, ce qui est tout à fait indispensable, puis on ajoute en une fois 80 cc. d'acide sulfurique concentré, en continuant à brasser fortement avec le pilon. Il y a un léger dégagement de chaleur et d'ozone, et au bout de cinq à dix minutes l'oxydation est terminée, ce dont on s'assure de la manière suivante : une goutte du produit de la réaction est diluée avec de l'eau, puis saturée ensuite avec de l'ammoniaque; la naphtazarine donne une couleur bleue, tandis que son produit d'oxydation (la naphtopurpurine) donne une coloration rouge fuchsine. Aussitôt que cette phase est atteinte, on verse tout le contenu du mortier dans de l'eau glacée, on filtre le volumineux précipité rougeâtre et on le sèche au bain-marie. Il pèse 45 gr., le produit est déjà assez pur, mais contient néanmoins encore un peu de manganèse. On le purifie soit en le faisant cristalliser dans de l'acide acétique cristallisable, soit en le sublimant.

Dans ce dernier cas, on est exposé à de grandes pertes, mais on obtient d'emblée un produit très pur.

La naphtopurpurine sublimée possède les propriétés suivantes :

Elle se présente sous forme d'aiguilles d'un brun rougeâtre qui fondent facilement sur la lame de platine, en donnant une fumée de couleur rouge et sentant l'odeur de la quinone. La naphtopurpurine

se dissout difficilement dans l'eau froide, très facilement dans l'eau chaude d'où elle cristallise en houppes par le refroidissement. Cette solution dans l'eau bouillante est d'un brun jaunâtre, elle est décolorée par la poudre de zinc, avec formation très probablement de pentaoxynaphtalène que je n'ai pu isoler à cause de sa solubilité, mais qui répond sûrement à la constitution suivante :



Pentaoxynaphtalène (1.2.4.5.8).

La naphtopurpurine se dissout facilement dans l'alcool et l'acide acétique, sa solution est rouge-cerise. Les alcalis et l'ammoniaque donnent une solution rouge fuchsine et une solution d'alun de potasse une couleur carmin.

De même que la purpurine, la naphtopurpurine est un colorant énergique, teignant les mordants grâce à ses groupes hydroxyles situés en ortho. Le coton mordancé en alumine est teint en rouge-carmin et la laine chromée, teinte en bain acide (acétique), se colore en brun soutenu.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés de la naphtopurpurine comparées à celles de la naph tazarine.

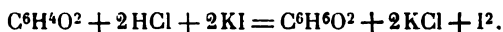
COULEUR DE LA SOLUTION.	NAPHTOPURPURINE.	NAPHTAZARINE.
Dans l'acide sulfurique concentré ...	Rouge cerise.	Pourpre.
Dans l'ammoniaque	Rouge fuchsine.	Bleu pur.
Dans l'eau froide.....	Rouge jaunâtre.	Insoluble.
Dans l'alun de potasse.....	Rouge carmin.	Violet.
Dans l'acide acétique cristallisable ..	Jaune rougeâtre.	Rouge fuchsine.
Couleur de la laque d'alumine.....	Rouge carmin.	Violet.

La naphtopurpurine donne un dérivé acétylé ainsi qu'un dérivé benzoylé, qui sont encore à l'étude.

La naphtopurpurine est bien une trioxy- α -naphtoquinone, ainsi qu'il résulte de l'analyse élémentaire suivante. Calculé pour $C^{10}H^6O^5$: C, 58.25; H, 2.92 — trouvé : C, 58.12; H, 3.05.

**N° 18. — Sur le dosage volumétrique des quinones
benzéniques ; par M. Amand VALEUR.**

La méthode de dosage que je propose est fondée sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique. Je remplace cet acide étendu par un mélange équivalent d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. Les essais que j'ai effectués ont montré que l'action de ce mélange sur les quinones est instantanée et s'effectue d'après l'équation suivante :



L'iode mis en liberté reste dissous dans l'iodure de potassium non décomposé ; il peut être titré, avec beaucoup d'exactitude, au moyen de l'hyposulfite de sodium.

Dans les essais qui suivent, on a opéré de la manière suivante : on prélève de la quinone pure et sèche, une quantité telle qu'elle détermine la mise en liberté de 0^{sr}, 20 à 0^{sr}, 50 d'iode, correspondant à un nombre de divisions de la burette contenant l'hyposulfite, compris entre 200 et 400. On dissout cette quinone dans un peu d'alcool à 95°. D'autre part, on mélange rapidement 20 cc. d'une solution d'iodure de potassium au 1/10^e avec 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré, préalablement additionné d'un égal volume d'alcool à 95° et refroidi ; ce mélange étant fait, on le verse dans la solution alcoolique de quinone, et l'on titre l'iode mis en liberté en laissant tomber l'hyposulfite (solution correspondant à 12 gr. 7 d'iode par litre).

Il importe d'opérer préalablement le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique et non d'ajouter successivement chacun de ces produits à la quinone ; car, l'acide, d'une part, réagirait immédiatement sur la quinone, et, d'autre part, l'iodure, qui est souvent légèrement alcalin, pourrait déterminer une oxydation partielle de ce composé, ou peut-être même exercer une réaction propre. Enfin, il y a intérêt à effectuer ce mélange au moment du besoin, de manière à n'avoir pas à tenir compte de l'iode mis en liberté par la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique.

Cette méthode paraît applicable à la plupart des quinones vraies.

Voici les résultats obtenus avec quelques unes d'entre elles :

Quinone ordinaire $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$.

	I.	II.	III.
Poids de substance	0,2510	0,2511	0,2008
Iode mis en liberté	0,5588	0,5888	0,4743
1 0/0 (théorie 235.2)	234.5	234.4	236.2

2. 6-Dichloroquinone $C^6H^2Cl^2O^2$.

	I.	II.
Poids de substance	0,2092	0,2020
Iode mis en liberté.....	0,2994	0,2905
I 0/0 (théorie 143.5)	143.1	143.8

Toluquinone $C^6H^3(CH^3)O^2$.

	I.	II.
Poids de substance	0,2057	0,2707
Iode libre.....	0,4290	0,5629
I 0/0 (théorie 208.2).....	208.5	207.9

Thymoquinone $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$.

	I.	II.
Poids de substance	0,2130	0,1663
Iode libre.....	0,3311	0,2574
I 0/0 (théorie 154.8)	155.4	154.7

Ce procédé de dosage est commode et d'un maniement rapide. Il permet d'opérer sur des quantités très faibles de matière; c'est ainsi qu'on a pu effectuer des déterminations exactes sur des poids de quinone ordinaire ne dépassant pas 0^{re}, 01.

Cette méthode paraît susceptible de plusieurs applications; elle permettra notamment de déterminer la solubilité des quinones dans divers solvants et principalement dans l'eau et l'alcool, données qu'il est très délicat d'établir par d'autres voies, à cause de la volatilité des quinones et de la difficulté qu'il y a de les sécher sans en perdre une certaine quantité. De plus, elle pourra être utilisée chaque fois qu'il s'agira d'étudier la marche de l'oxydation de l'hydroquinone par un ferment oxydant. Enfin, elle se prête également au titrage des quinones, quand celles-ci sont engagées dans des combinaisons peu stables, telles que les phénoquinones et les quinhydrones. Appliquée à la quinhydrone ordinaire, elle a fourni les résultats suivants, trouvé : I 0/0 116.6, 116.3 et 116.1 — calculé pour $C^6H^4O^2, C^6H^6O^2$: I, 116,5.

Ce composé résulte donc bien de l'union à molécules égales, de quinone et d'hydroquinone, contrairement aux vues de Wichelhaus.

Je me suis demandé si l'iode mis en liberté dans l'action du mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium sur les quinones n'était pas susceptible de réagir comme agent d'oxydation sur les hydroquinones formées. J'ai reconnu, et les essais cités le

démontrent suffisamment, qu'en se plaçant dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, cette oxydation ne se produit pas.

Il n'en serait pas de même si l'on rendait la liqueur alcaline. En effet, si l'on dissout de l'hydroquinone à froid dans une solution aqueuse de bicarbonate de potassium (sur lequel l'iode est sans action) et qu'on y ajoute une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on voit bientôt apparaître des cristaux mordorés de benzoquinhydrone. En ajoutant un excès d'iode l'oxydation est complète. C'est ce que j'ai vérifié de la manière suivante : 0^{rr},2157 d'hydroquinone sont dissous dans 100 cc. d'eau environ, on y ajoute 2 à 3 gr. de bicarbonate de potassium cristallisé et un peu d'empois d'amidon très récemment préparé; on laisse alors tomber dans le mélange, peu à peu, et en agitant, une solution titrée d'iode jusqu'à ce que se produise la coloration bleue persistante de l'iodure d'amidon. Il a fallu pour cela 39 cc. de la liqueur iodée correspondant à une quantité d'iode égale à 0^{rr},4992. En rapportant à une molécule d'hydroquinone $C^6H^6O^2 = 110$, le poids d'iode nécessaire pour l'oxydation, on trouve $I = 254,1$.

La réaction $C^6H^6O^2 + I^2 = C^6H^4O^2 + 2HI$ demande $I^2 = 254$.

La réaction inverse de celle qui m'a permis de doser les paraquinones, est donc applicable aux produits d'hydrogénation de celles-ci.

Cette réaction n'est pas spéciale à l'hydroquinone ordinaire, elle est générale pour tous les paradiphénols. En effet, si l'on considère l'équation écrite ci-dessus, en tenant compte des chaleurs de formation des différents composés, on voit qu'elle représente une réaction endothermique; mais, celle-ci devient exothermique si l'on tient compte de la présence du bicarbonate de potassium et de sa saturation par l'acide iodhydrique formé. En exprimant par $H - Q$ la différence entre les chaleurs de formation d'une hydroquinone et de la quinone correspondante, on voit que la quantité de chaleur dégagée dans la réaction est liée à la grandeur de ce terme et varie en sens inverse.

Or, j'ai déterminé pour une série de composés quinoniques la quantité $H - Q$ ou chaleur de réduction, et j'ai trouvé que cette expression a sa plus grande valeur pour la benzohydroquinone, la réaction étant possible pour cette dernière sera donc aussi possible pour tous les composés considérés.

C'est ce que l'expérience vérifie. Quant à la netteté du terme de la réaction, elle dépend essentiellement de la quinone produite dans l'oxydation. Dans le cas de l'hydroquinone ordinaire, la benzoquinone produite étant soluble dans l'eau, masque en partie par sa coloration jaune le virage à l'amidon; au contraire, dans le cas de

l'hydrothymoquinone, par exemple, le virage est saisi avec facilité, à cause de l'insolubilité de la quinone correspondante.

Quoiqu'il en soit, il m'a paru intéressant d'appliquer également cette réaction pour déterminer la quantité d'hydroquinone qui entre dans la composition de la quinquhydrone ordinaire. J'ai opéré sur 0^{gr}.2764 qui ont demandé pour l'oxydation 25^{cc}.3 d'iode (solution contenant 12^{gr}.8 0/00); d'où I, 117.2; calculé I, 116,5.

Les résultats obtenus par les deux réactions inverses sont donc concordants.

Il est donc établi par ce qui précède que, si l'acide iodhydrique réduit les paraquinones benzéniques en mettant de l'iode en liberté, il suffit de rendre la liqueur alcaline pour que se produise le phénomène inverse.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le poids atomique du bore ; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 129, p. 618 ; 30.10.99). — Ces déterminations ont été faites au moyen du bromure et du chlorure de bore, obtenus par union directe du brome et du chlore avec le bore amorphe préparé par le procédé de M. Moissan. L'analyse de ces deux composés a été effectuée en traitant par l'eau un poids connu de chacun d'eux et dosant dans la solution, à l'état de AgBr et de AgCl, l'élément combiné au bore. L'analyse du bromure de bore a donné, comme poids atomique du bore : 11,025 (moyenne d'un grand nombre d'expériences), avec une erreur probable de $\pm 0,007$: l'analyse du chlorure a donné 11,011, avec une erreur probable de $\pm 0,008$. G. ANDRÉ.

Sur la simultanéité des phénomènes d'oxydation et des phénomènes d'hydratation, accomplis aux dépens des principes organiques sous les influences réunies de l'oxygène libre et de la lumière ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 627 ; 23.11.99). — 1^{re} SÉRIE. Quatre matras à long col. de 250 cc. de capacité, reçoivent 10 cc. d'éther pur scellé dans un petit tube ; dans deux de ces matras on verse 10 cc. d'eau pure et dans les deux autres 10 cc. d'eau oxygénée non acide capable de dégager 14^{cc}.8 d'oxygène par centimètre cube. On scelle les matras à la lampe et on brise les tubes à éther par quelques secousses ; puis on met un matras de

chaque espèce à l'obscurité et un matras de chaque espèce à la lumière solaire pendant 5 mois (février-août 1899). Etant donnée la quantité d'éther mise en expérience, le calcul indique que :

La combustion totale exigerait.....	18 ^{sr}	d'oxygène.
La formation de l'acide acétique	6	—
La formation de l'aldéhyde	3	—
La formation de peroxyde d'éthyle..	0,76	—

Or les matras à eau ne renferment que 0^{sr},6 d'oxygène libre, ceux à eau oxygénée 0^{sr},06 d'oxygène disponible. Une fraction minime de l'éther sera donc susceptible d'être attaquée par l'oxygène mis en présence : on se place ici dans les conditions naturelles observables au sein des êtres vivants, où l'oxygène intervient peu à peu, sa dose relative demeurant faible à chaque instant par rapport à la masse des principes immédiats oxydables mis en présence.

Obscurité. — Action à peu près nulle au bout de 2 mois.

Lumière solaire. — Au bout de 5 mois, l'atmosphère gazeuse des matras ne contenait plus trace d'oxygène, elle renfermait un mélange d'azote, de vapeur d'éther et de formène. Le liquide, dans lequel l'eau oxygénée avait disparu, contenait de l'aldéhyde, de l'ac. acétique et de l'alcool. La formation de l'ac. acétique est normale, elle résulte d'une oxydation ; celle de l'alcool résulte d'une hydratation ; celle du formène atteste un dédoublement complexe provenant peut-être du peroxyde d'acétyle supposé produit tout d'abord.

2^e SÉRIE. De l'éther pur et anhydre a été réparti dans 5 vases : un tube scellé rempli presque exactement par 10 cc. de ce liquide, un tube scellé contenant 5 cc. d'éther et 10 cc. d'eau, ces deux tubes ont été exposés à la lumière solaire directe l'après-midi ; un troisième tube, semblable au second, était conservé à l'obscurité ; un ballon de 1 litre plein d'air avec 10 cc. eau et 3 cc. éther dans un tube scellé introduit d'avance puis brisé après fermeture du ballon, celui-ci est mis à l'obscurité, un ballon de 1500 cc. plein d'oxygène avec 6^{sr},7 d'éther et 10 gr. d'eau qu'on a exposé à la lumière solaire directe l'après-midi (31 août-19 octobre 1899). L'éther des trois tubes scellés et à peu près privés d'air est demeuré inaltéré : dans le ballon conservé à l'obscurité il n'y a pas eu d'absorption d'oxygène, ni formation d'ac. acétique, ni d'alcool. Dans le ballon exposé à la lumière solaire, il y a eu absorption de quelques centimètres cubes d'oxygène avec production de 0^{sr},10 d'alcool et de 0^{sr},04 d'ac. acétique. Cette réaction déterminée par la lumière a

été plus faible que dans la première série à cause d'une durée moindre et d'une temp. maxima plus faible.

3^e série. De l'éther a été conservé pendant 17 ans dans un matras scellé à la lumière diffuse : il ne s'est pas altéré. Ce même liquide conservé dans des flacons bouchés à l'émeri s'est lentement oxydé, on a retrouvé à sa place un mélange d'éther acétique, d'alcool, d'acide acétique, d'eau. Ici encore l'oxydation de l'éther est accompagnée d'une hydratation beaucoup plus considérable. — L'auteur estime que ces phénomènes spontanés observés sur l'éther paraissent applicables à une multitude de composés végétaux et animaux susceptibles d'oxydation et d'hydratation. G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'acide succinique dans les liquides fermentés ; J. LABORDE et L. MOREAU (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. 13, p. 657). — Les méthodes actuellement en usage (méth. de Pasteur et méth. de Macagno), exigent des manipulations longues, des évaporations lentes à la température ordinaire parce qu'à une température plus élevée il y a perte d'acide succinique. Cette perte est due à une éthérification partielle de l'acide par la glycérine contenue dans les liquides de fermentation. L'auteur propose la méthode suivante, plus expéditive et au moins aussi précise que les précédentes.

On s'agit de liquides complètement fermentés, ou à peu près, c'est-à-dire ne contenant pas une quantité de sucre supérieure à 100, on procède comme suit. On prend 100 cc. du liquide, on évapore à sec au bain-marie bouillant dans une capsule de porcelaine à fond plat, en présence de 20 gr. de sable blanc lavé à l'acide chlorhydrique et calciné, et on mélange bien le sable avec le résidu pendant que celui-ci est encore sirupeux. La masse se durcit par refroidissement ; aussi, pour en faciliter l'épuisement ultérieur convient-il de la laisser se ramollir par une exposition de quelques heures à l'air libre. On l'introduit dans un matras de 250 cc. ; on y ajoute 100 gr. de grains de plomb n° 4 et 30 cc. d'éther. Par l'agitation du plomb on arrive à un épuisement complet de la masse après 3 nouvelles additions d'éther en décantant chaque fois sur un filtre plat. On volatilise l'éther ; on dissout le résidu avec un peu d'eau bouillante et on ajoute une liqueur décimale de potasse en présence de phénolphthaléine. Lorsque le virage est atteint, on ajoute un excès de potasse et on procède à la saponification des éthers glycériques ; il suffit d'évaporer à sec au bain-marie le liquide contenu dans un vase de Bohême cylindrique, de reprendre ce résidu par l'eau et de titrer la potasse libre

qu'il contient. Le chiffre ainsi obtenu pour l'acide succinique total est un peu trop fort : l'erreur correspond à un peu d'acidité volatile qui n'est pas complètement chassée pendant l'évaporation du vin. Pour connaître cette acidité volatile, il suffit de reprendre le liquide saturé par la potasse, de remettre en liberté l'acidité volatile par l'acide tartrique et de la doser par distillation.

S'il s'agit de liquides incomplètement fermentés, contenant plus de 1 0/0 de sucre, on procède comme suit, en tenant compte de ce que le sucre en trop forte proportion gêne l'extraction complète de l'acide succinique par l'éther. — On évapore le liquide à consistance sirupeuse ; on y ajoute de 10 à 20 cc. d'alcool et du plomb ; puis on introduit dans le matras 50 cc. d'éther par petites fractions, en agitant vivement le plomb pour favoriser le contact de l'éther avec le liquide sirupeux qui se précipite sous forme d'émulsion. On décante l'éther ; on ajoute un peu d'alcool et on recommence le traitement par l'éther. Après 3 ou 4 lavages de ce genre, on a enlevé tout l'acide succinique. On chasse l'éther par évaporation, et le résidu alcoolique, introduit dans une capsule à fond plat avec du sable, est traité comme s'il s'agissait d'un liquide non sucré.

ARTHUS.

Sur les radicaux métalliques composés, dérivés du mercure ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 918; 4.12.99). — L'auteur a mesuré la chaleur de formation de trois radicaux dérivés du mercure : le mercure diméthyle, le mercure diéthyle et le mercure diphenyle ; on la déduit des chaleurs de combustion. Les résultats sont les suivants :

	Combustion		Formation.
	a vol. const.	à press. const.	
	Cal	Cal	Cal
Hg(CH ³) ₂ liq.....	130,8	131,8	— 36,2
Hg(C ² H ⁵) ₂ liq.....	733,6	735,0	— 12,8
Hg C ⁶ H ⁵) ₂ sol.....	1563,8	1565,3	— 88,5

Les chaleurs de formation sont toutes *négatives* et présentent sensiblement les différences que l'on observe entre les corps de même fonction appartenant aux séries méthylque, éthylique et phénylique. Si l'on compare ces mêmes radicaux aux carbures correspondants, on obtient également des résultats intéressants : on voit ainsi que l'addition de H² à ces carbures (CH³)₂, (C²H⁵)₂, (C⁶H⁵)₂ est thermopositive, tandis que la fixation de Hg est thermonégative. On conçoit facilement que la réunion de ces radicaux au mercure exige le concours de réactions indirectes.

DELÉPINE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Le budget prévisionnel est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BOUGAULT, sous-chef de laboratoire à la pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai des Tournelles ;

M. Émile SEVERIN, 41, rue des Écoles ;

M. PERRET, préparateur à la Faculté de médecine ;

M. MOOG, préparateur à la Faculté de médecine.

Est proposé pour être membre résident :

M. GRIVEAU, préparateur à l'École centrale, présenté par MM. BERTRAND et HANRIOT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Louis ROURE, fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse, présenté par MM. HALLER et CHARABOT ;

M. JAVILLIER, pharmacien de 1^{re} classe, 51, rue Nationale, à Tours, présenté par MM. HANRIOT et BERTRAND ;

M. Eugène DESBARRIÈRES, pharmacien de 1^{re} classe, à Romorantin, présenté par MM. MOUNEYRAT et DELÉPINE.

M. MATIGNON dépose un pli cacheté.

M. DELÉPINE dépose un pli cacheté.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Essais du Commerce et de l'Industrie, de M. Cuniasse et Zwilling ;

Essai des huiles essentielles, de H. Labbé;

La Revue générale de chimie pure;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie;

Le 104^e fascicule de l'*Handbuch der organischen Chemie*, de Beilstein;

Beschreibung der Hauptmethoden welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme, de Louguinine.

M. MAQUENNE fait hommage à la Société de l'ouvrage qu'il vient de publier sur les sucres et leurs principaux dérivés.

M. Amand VALEUR fait connaître une nouvelle méthode de dosage des éléments halogènes dans les combinaisons organiques. Elle consiste, pour les corps chlorés ou bromés, à les brûler dans l'oxygène, sous pression, en présence d'ammoniaque concentrée. Dans la combustion d'un corps chloré ou bromé, Cl et Br restent en partie à l'état libre et sont partiellement transformés en HCl et HBr; en présence de AzH_3 , Cl.HCl.Br.HBr se transforment en chlorure et bromure d'ammonium. On peut alors ou bien évaporer à sec au B.-M. et doser Cl et Br volumétriquement par l'azotate d'argent en présence du chromate neutre de potasse, ou bien neutraliser par AzO^3H , ajouter un excès d'argent et titrer l'excès au sulfocyanure d'ammonium.

Pour les corps iodés, on remplace l'ammoniaque par une solution de potasse. Celle-ci est recueillie après l'opération et chauffée dans un ballon avec SO^4H^2 et $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'iode qui se dégage est recueilli dans une solution d'iodure de potassium et titré à l'hyposulfite.

Cette méthode est extrêmement rapide.

M. Gab. BERTRAND, en poursuivant ses études sur la composition immédiate du tissu ligneux, a trouvé une différence chimique importante entre les plantes angiospermes et les plantes gymnospermes. Chez les premières, le bois renferme toujours une forte proportion de xylane; chez les secondes, au contraire, il n'y a que très peu de cet hydrate de carbone, mais, à la place, on y trouve une quantité importante de mannocellulose. Une exception est cependant offerte par quelques plantes de la famille des Gnétacées (*Gnétum* et *Welwitschia*), mais on sait que cette famille est plutôt une forme de passage entre les deux grands groupes de Phanérogames.

M. SIMON communique le résultat de ses recherches sur l'acide pyrotritarique.

SÉANCE DU 12 JANVIER 1900.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. GRIVEAU, chef adjoint des travaux chimiques à l'Ecole centrale, 47, rue du Cherche-Midi.

Sont nommés membres non résidents :

M. ROURE (Louis), fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse ;

M. JAVILLIER, pharmacien de 1^{re} classe, 51, rue Nationale, à Tours ;

M. DESBARRIÈRES (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, rue Nationale, à Romorantin (Loir-et-Cher).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. MARTIN (Adolphe), pharmacien, rue Daru, présenté par **MM. PAILLARD** et **BÉHAL**.

M. HAUDEPIN (Eugène), 14, rue du Marché, à Malakoff (Seine), présenté par **MM. A. DEBIERNE** et **G. URBAIN**.

Est proposé pour être membre non résident :

M. GRAILLOT, ingénieur à Montceau-les-Mines, présenté par **MM. HANRIOT** et **BOURCET**.

MM. TIXIER, **CHENAL** et **DOUILHET** ont déposé un pli cacheté.

La Société a reçu la nouvelle de la mort d'un de ses membres, **M. Louis VIDAL**, pharmacien de 1^{re} classe, à Paris.

M. HANRIOT s'exprime ainsi :

« Vous savez que, depuis quelques années, la Société chimique doit à de généreux donateurs de pouvoir encourager annuellement quelques jeunes chimistes dont les efforts lui paraissent dignes d'intérêt.

« Le premier prix dont ait disposé la Société lui a été apporté par **Scheurer-Kestner** et provenait du reliquat de la souscription pour la statue **Leblanc**. Le conseil l'a décerné cette année à **M. Causse**.

« Cette année, deux de nos membres, **MM. Herran** et **Pillet**, ont fondé chacun un prix annuel de 500 francs destiné à encourager, le

premier, les travaux de chimie organique, le deuxième, les vaux relatifs à l'industrie des parfums.

« Le prix de Chimie organique (car M. Herran n'a pas voulu ce prix portât son nom) est accordé à M. Blaise.

« Le prix Pillet ne sera décerné qu'à partir de 1901.

« Enfin, la Société d'encouragement nous demande de lui présenter annuellement deux chimistes pour les récompenses qu'elle décerne. Déjà dans le courant de l'année, MM. Boudouard et Meyrat ont reçu un prix sur la proposition du conseil de la Société chimique.

« Cette année, nous avons proposé deux nouveaux candidats MM. Granger et Blanc.

« Le conseil de la Société chimique, tenant à ce qu'il reste candidats désignés un souvenir de la présentation par notre Société a décidé de leur remettre une médaille commémorative.

« Enfin, je suis heureux de vous rappeler que, dans le courant de l'année, divers membres ont reçu des distinctions honorifiques en tant que membres de la Société.

« M. Ouvrard a été nommé officier d'Instruction publique.

« M. Héret a été nommé officier d'Académie.

« Nous pouvons espérer que cette tradition se perpétuera et que nous aurons chaque année, lors du congrès des Sociétés savantes le plaisir de voir distinguer quelques-uns de nos membres. »

On procède aux élections :

M. GRIMAUX est nommé président.

MM. MOISSAN et GAUTIER sont nommés vice-présidents.

M. BÉHAL est nommé secrétaire général pour deux ans.

M. HÉBERT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

M. PETIT est nommé trésorier pour trois ans.

M. DESGREZ est nommé archiviste pour trois ans.

MM. HANRIOT, HALLER, MAQUENNE et LAUTH sont nommés membres du Conseil pour trois ans.

MM. BOUVEAULT et DENIGÈS sont nommés membres du Conseil pour trois ans.

En conséquence, le Conseil de la Société se trouve composé, pour l'année 1900, de la façon suivante :

Président : M. E. GRIMAUX.

Vice-Présidents : MM. ENGEL, MEUNIER, MOISSAN et GAUTIER.

Secrétaires : MM. BÉHAL et BERTRAND.

Vice-Secrétaires : MM. MOUREU et HÉBERT.

Trésorier : M. A. PETIT.

Archiviste : M. A. DESGREZ.

Membres du Conseil :

M. CARNOT,
LINDET,
DE CLERMONT,
AUGER,
RIBAN,
ANDRÉ,

MM. LE BEL,
ADRIAN,
HANRIOT,
HALLER,
MAQUENNE,
LAUTH.

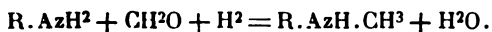
Membres du Conseil non résidents : MM. BUISINE, SEYEWETZ, BOUVEAULT et DENIGÈS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 18. — Sur une nouvelle méthode de méthylation; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Cette méthode repose sur l'action combinée de l'aldéhyde formique et de l'hydrogène naissant, en milieu acide. Elle m'a permis de transformer, en les méthylant, un certain nombre de leucobases et de matières colorantes, renfermant des groupes AzH^2 .

L'équation de la réaction s'écrit :



Transformation de la fuchsine en violet hexaméthylé. — On chauffe doucement une solution de fuchsine, additionnée de Zn en poudre. HCl et CH^2O , jusqu'à 75-80°, pendant 1/4 d'heure environ. La liqueur incolore, filtrée et refroidie, est oxydée en présence d'acide acétique, avec 1 molécule de PbO^2 pour 1 molécule de fuchsine. Le plomb est éliminé au moyen de SO^4Na^2 et la matière colorante précipitée par NaCl. Le coton, mordancé au tanin et à l'émétique, se teint en un violet identique au violet hexaméthylé (*parafuchsine hexaméthylée*). Peut-être le ton de ce violet est-il légèrement plus bleuâtre que celui de ce dernier. On remarquera

réaction, le rouge violacé s'est transformé en *violet*. Finalement, après une durée d'action d'une demi-heure environ, la liqueur incolore filtrée se réoxyde peu à peu et se recolore en *bleu*. Le colorant précipité par NaCl teint en *bleu violacé* le coton mordancé au tanin, la laine et la soie.

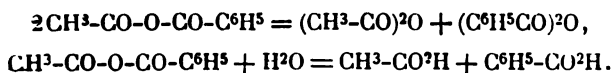
Cette nouvelle couleur pourrait être une *induline*. Dans SO^4H^2 elle se dissout en olive, qui par dilution devient gris bleuâtre. La solution sulfurique des safranines est généralement verte et par dilution passe au bleu, puis au violet.

Peut-être qu'en dehors de la méthylation des groupes AzH^2 de la safranine il s'en produit une sur l'azote de l'azonium, par l'hydrogène du leucodérivé.

N° 19. — Sur les anhydrides mixtes des acides acycliques et cycliques ; par M. A. BÉHAL.

Les anhydrides mixtes des acides ont été découverts par Gerhardt (1), qui les obtint en faisant réagir les chlorures d'acides sur les sels de sodium d'acides différents. Il traitait le produit de la réaction par de l'eau, puis lavait l'huile insoluble avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, jusqu'à cessation de réaction ; il isolait ces anhydrides au moyen de l'éther qu'il enlevait par distillation. Il a constaté ainsi que ces anhydrides mixtes se dédoublent, par distillation, en deux molécules d'anhydrides symétriques et que l'eau les scinde en deux molécules d'acides différents.

Les réactions de l'anhydride acétobenzoïque peuvent, d'après cela, être représentées par les deux équations suivantes :



A la même époque, Chiozza (2) prépara plusieurs termes de cette série.

Malerba (3), un peu plus tard, étendit cette étude à quelques dérivés de l'acide benzoïque.

Loir (4), étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride acéto-benzoïque et considéra comme distincts les dérivés métamères obtenus par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acétate de

(1) GERHARDT, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 37, p. 208; 1853.

(2) CHIOZZA, *Liebig's Ann.*, t. 84, p. 108.

(3) MALERBA, *Liebig's Ann.*, t. 91, p. 102.

(4) LOIR, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 169.

sodium, d'une part, et du chlorure d'acétyle sur le benzoate de sodium, d'autre part.

Tassinari (1) prépara quelques anhydrides mixtes de la série acyclique; enfin Antoine (2) obtint les anhydrides mixtes de l'acide acétique avec les acides mono-di- et trichloracétique. Jusque-là tous ces auteurs avaient utilisé le procédé de Gerhardt; Autenrieth (3), imagina une méthode nouvelle de préparation basée sur l'action des anhydrides d'acides, en particulier de l'anhydride acétique, sur les acides organiques. Il isole les anhydrides mixtes par le procédé de Gerhardt et il étudie l'action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine. Il trouve que les restes basiques se fixent sur les résidus les plus carbonés, l'anhydride acétobenzoïque donnant, d'après lui, dans ces réactions, la benzamide et la benzoylphénylhydrazine.

Le dernier travail sur ce sujet est dû à H. Rousset (4), qui nie l'existence des anhydrides mixtes des acides. Il se base sur ce fait que le produit considéré comme un anhydride mixte se scinde par simple distillation dans le vide, même à basse température, en deux molécules d'anhydrides symétriques. Il semble que l'opinion de Rousset ait prévalu, car un certain nombre d'ouvrages classiques ont adopté sa manière de voir.

Je me suis demandé si les conclusions de Rousset, en opposition avec un grand nombre de travaux étaient fondées et j'ai étudié spécialement les anhydrides acéto-isovalérique et acéto-benzoïque.

J'ai préparé l'anhydride acéto-isovalérique par les deux procédés de Gerhardt et par celui d'Autenrieth, en y faisant toutefois intervenir une légère modification. Au lieu de reprendre par l'éther le produit de la réaction sur la solution aqueuse de carbonate de sodium, je le sèche simplement sur le sulfate de sodium anhydre : j'ai constaté ainsi que, quelle que soit la méthode employée, le produit obtenu est plus riche en carbone que ne l'exige la formule de l'anhydride acéto-isovalérique. Voici quelques analyses de ces différents produits :

	Théorie pour $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-C}^i\text{H}_7$.	Anhydride acétique et acide isovalérique.	Chlorure d'acétyle sur l'isovalérianate de sodium.	Chlorure de valéryle sur l'acétate de sodium.
C.....	58.33	59.80	60.98	60.19
H.....	8.33	9.01	10.22	8.86

(1) TASSINARI, *D. ch. G.*, t. 11, p. 2031.

(2) ANTOINE, *Journ. de Ph. et de Chim.* (5), t. 8, p. 417.

(3) AUTENRIETH, *D. ch. G.*, t. 20, p. 3189.

(4) ROUSSET, *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 330.

La composition du produit est, du reste, en relation avec le nombre des lavages.

On constate, en effet, qu'à mesure que l'huile surnageante diminue, la teneur en carbone s'accroît. Finalement, le résidu se trouve formé par de l'anhydride isovalérique. En effet, ce corps donne à l'analyse les chiffres suivants ; trouvé : C, 64,54 ; H, 10.07 — calculé pour $C^{10}H^{18}O_3$: C, 64,51 ; H, 9.67, et il fournit de plus dans les conditions que nous allons énoncer de l'isovalérylphénylhydrazine.

On traite le produit en solution étherée par la phénylhydrazine. Il s'échauffe rapidement. La solution est, après refroidissement, lavée au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de soude, puis à l'aide d'acide chlorhydrique étendu. L'éther est distillé et l'on obtient un résidu cristallisé qui fond à 109°. Recristallisé, ce produit fond à 111-112° : c'est le point de fusion de l'isovalérylphénylhydrazine. Ce corps auquel M. Autenrieth attribue point de fusion 104° est soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et le meilleur procédé pour l'avoir incolore consiste à le faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante.

La présence de cet anhydride isovalérique ne peut s'expliquer que de trois façons :

1° Le produit qui l'a fourni est un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride isovalérique et le premier de ces corps est détruit plus rapidement que le second par la liqueur alcaline. Ce fait a déjà été démontré par Fittig ;

2° Le produit est l'anhydride mixte et, sous l'influence du réactif, il se dédouble en acétate de sodium et en anhydride isovalérique ;

3° Le produit est un mélange d'anhydride mixte et d'anhydride isovalérique. Le premier est plus facilement détruit que le second dans les conditions où l'on opère.

Pour trancher la question, j'ai étudié l'anhydride acétobenzoïque qui m'a conduit à des résultats positifs.

Je l'ai préparé par les deux méthodes de Gerhardt et par celle d'Autenrieth. Le produit obtenu est le même dans tous les cas. Mais tandis que le chlorure d'acétyle réagit avec une très grande énergie sur le benzoate de sodium à tel point qu'il est nécessaire de refroidir, au contraire, le chlorure de benzoyle ne réagit que lentement sur l'acétate de sodium et exige, pour fournir un bon rendement, une légère élévation de température. Dans tous les cas, l'analyse indique une teneur en carbone un peu supérieure à celle qu'exige la formule de l'anhydride acétobenzoïque. Cela tient, comme nous le trouverons tout à l'heure, à la présence d'anhydride

benzoïque dans le mélange. Voici l'analyse des différents produits :

	Théorie pour $\begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{H}}-\text{CO} \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$.	Anhydride acétique sur l'acide benzoïque.	Chlorure d'acétyle sur le benzoate de sodium.	Chlorure de benzoyle sur l'acétate de sodium (1).
C.....	65.85	67.27	66.75	68.66
H.....	4.87	4.96	5.62	5.46

Le produit obtenu par les différents procédés renferme plus ou moins d'acide benzoïque. En effet, refroidi, il laisse déposer des cristaux qui, recueillis, fondent à 120° et décomposent les carbonates en solution aqueuse.

L'anhydride acéto-benzoïque refroidi dans le chlorure de méthyle cristallise totalement en masses rayonnées fusibles vers + 10°.

Le produit ainsi obtenu est-il un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque dans lequel l'anhydride benzoïque protège l'anhydride acétique contre l'action décomposante de la solution de carbonate alcalin ? Tel est le problème à résoudre.

Ce n'est pas un mélange, mais une combinaison. Si, en effet, on dissout une molécule d'anhydride benzoïque dans une molécule d'anhydride acétique, on constate que cette solution, qui se fait avec un abaissement notable de température, ne possède nullement les propriétés du produit obtenu précédemment.

En effet, quand on l'agite avec une solution aqueuse de carbonate alcalin, il se produit une réaction vive ; il y a dégagement d'acide carbonique et en peu de temps l'anhydride benzoïque se dépose. On peut, en le recueillant sur un filtre, constater que le poids de ce composé est très voisin de celui que l'on avait introduit dans le mélange. En opérant avec 22^{gr},6 d'anhydride benzoïque et 14 gr. d'anhydride acétique, on a récupéré 20^{gr},50 d'anhydride solide. C'est bien, d'ailleurs, de l'anhydride benzoïque, car son point de fusion est à 40° et il fournit à froid avec l'ammoniaque aqueuse de la benzamide. Comme cette solution diffère essentiellement du produit obtenu soit par les méthodes de Gerhardt, soit par celle d'Autenrieth, il en résulte que l'anhydride mixte acéto-benzoïque existe. La suite de son histoire appuiera cette assertion.

Il est bon de montrer dès maintenant que l'anhydride acéto-benzoïque obtenu par les diverses méthodes n'est pas pur et qu'il renferme toujours de l'anhydride benzoïque. On peut démontrer

(1) On peut remarquer que dans les deux cas où l'on est obligé d'employer la chaleur, la teneur en carbone est plus élevée ; cela tient au dédoublement partiel de l'anhydride mixte en anhydrides benzoïque et acétique. Comme ce dernier est détruit plus facilement que le premier par la solution aqueuse de carbonate de sodium, le produit renferme de l'anhydride benzoïque.

facilement la présence de ce dernier corps en agitant l'anhydride mixte avec des proportions ménagées de lessive de soude au dixième. Il reste finalement un résidu solide, fusible vers 40°, donnant à froid de la benzamide avec la solution aqueuse d'ammoniaque. Dans une expérience portant sur 16^{gr},80 d'anhydride mixte, on a obtenu ainsi 3 grammes d'anhydride benzoïque.

Sur le prétendu anhydride mixte benzostéarique.

Malerba (*Liebig's Ann.*, t. 91, p. 1041), a annoncé avoir préparé l'anhydride benzostéarique en faisant réagir au bain d'huile le chlorure de benzoyle sur le stéarate de sodium sec jusqu'à disparition de l'odeur. Ni la température, ni la durée de la réaction ne sont indiquées. Le produit obtenu est cristallisé dans l'éther et forme des lamelles fusibles à 70°. L'analyse est bonne. J'ai répété cette expérience de la façon suivante :

On introduit dans un ballon 30^{gr},40 de stéarate de sodium bien sec et finement pulvérisé avec 14^{gr},05 de chlorure de benzoyle et l'on chauffe le mélange au bain d'huile entre 60 et 70° pendant deux heures. Le produit de la réaction est épuisé à chaud par l'éther absolu. Il se dépose par refroidissement de belles lamelles que l'on recueille et que l'on sèche. Elles fondent à 72°.

L'analyse ne donnerait que des indications peu précises ; en effet, l'anhydride benzo-stéarique exige 78.54 de carbone ; l'anhydride stéarique 77.31 ; l'acide stéarique 76.05 et il suffirait que le corps contint un peu d'impureté pour qu'on ne pût trancher entre ces trois corps. J'ai pensé qu'il valait mieux déterminer le titre acide du mélange qui présente des écarts suffisants pour qu'on puisse distinguer nettement l'anhydride benzostéarique de l'anhydride stéarique. Voici comment on a opéré :

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé au bain-marie 2^{gr},9954 du produit obtenu avec 20 cc. d'une solution alcoolique de potasse titrée. On chauffe à l'ébullition pendant deux heures, on ajoute assez d'alcool pour que tout reste en dissolution et l'on titre après refroidissement, avec une solution sulfurique, en se servant de la phtaléine comme indicateur.

On trouve ainsi que le titre en acide sulfurique est de 16,40 pour 100 gr. L'acide stéarique correspond à 17^{gr},20, l'anhydride stéarique à 17,81, l'anhydride benzostéarique à 25.26.

Un deuxième dosage a été effectué de la façon suivante :

On chauffe simultanément dans trois ballons pendant trois heures de l'anhydride stéarique obtenu comme il sera dit plus

loin, le prétendu anhydride benzostéarique avec de la potasse et la solution de potasse elle-même.

On trouve dans le premier ballon une acidité égale, 18,37 de SO^4H^2 pour 100 parties d'anhydride stéarique; dans le second pour 100 parties du prétendu anhydride mixte, 17,09 de SO^4H^2 ; enfin, dans le troisième ballon le titre de la potasse s'est un peu abaissé par suite de l'attaque du verre, il était en SO^4H^2 de 1,281, il est de 1,2382.

Le corps n'est pas de l'anhydride mixte benzostéarique, ce doit être de l'anhydride stéarique.

Pour vérifier cette hypothèse, on chauffe pendant trois heures, à feu nu, à la température d'ébullition, avec un grand excès d'anhydride acétique, de l'acide stéarique fondant à 69-70°. On distille l'acide acétique et l'anhydride acétique en opérant d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide. Enfin, on reprend le résidu du ballon par de l'éther. On fait trois épuisements successifs; les deux derniers donnent un produit très bien cristallisé fondant à 72°. Le produit fourni par le premier fond à 71-72°.

M. Albitzky (*Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. 31, p. 103) attribue à l'anhydride stéarique un point de fusion peu net de 72° à 77°, celui que j'ai obtenu fondait très bien à 72°.

Nous pouvons tirer de ces expériences la conclusion que l'anhydride benzo-stéarique n'a pas été obtenu jusqu'ici, que dans la réaction du chlorure de benzoyle sur le stéarate de sodium, il se forme de l'anhydride stéarique; enfin que ce corps fond à 72°.

Nouvelle formation des anhydrides mixtes.

Autenrieth prépare l'anhydride acétobenzoïque en chauffant l'anhydride acétique en excès avec l'acide benzoïque; Rousset a trouvé que l'anhydride acétobenzoïque se décompose dans le vide en laissant distiller entre 35 et 50° de l'anhydride acétique. Ces deux expériences paraissent contradictoires, à moins que l'on admette que l'anhydride acétique puisse réagir, à une température assez élevée, sur l'anhydride benzoïque en donnant de l'anhydride acétobenzoïque. C'est ce que j'ai trouvé.

On fait un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque. On titre l'acidité totale sur 5 cc., de mélange. Pour cela, on les agite avec 100 cc. d'eau pendant 10 minutes et on opère sur la liqueur filtrée dont on emploie 10 cc. On se sert d'eau de baryte et de phtaléine.

Le titrage total est, *a priori*, entaché d'erreur. En effet, après

réaction, le volume du liquide ne représente plus 100 cc. il s'est accru de la quantité d'acide qui s'est dissoute; de plus, il peut y avoir dissolution d'une petite quantité d'acide benzoïque. Mais ces erreurs ne présentent pas une grande importance, car il s'agit surtout de reconnaître la marche du phénomène.

D'après la pesée, le mélange d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque renfermait une quantité d'anhydride acétique qui, transformée par le calcul en acide, était égale à 38,65 0/0.

En opérant sur 5 cc. dont le poids est de 5^{gr},7158, dans les conditions que nous avons mentionnées, on trouve immédiatement après le mélange par le titrage alcalimétrique 36,31 0/0 calculé en acide acétique.

On chauffe une heure à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, et l'on remarque, en prenant le titre de l'acide soluble dans l'eau, que celui-ci a diminué, qu'une certaine quantité d'anhydride acétique a disparu. Ce phénomène ne peut être attribué qu'à une combinaison et, de fait, le résidu de l'action de l'eau, au lieu d'être solide comme tout à l'heure, est liquide. La diminution de l'acidité est de 6,84 0/0 en acide acétique, ce qui correspond à la formation de 18,69 0/0 d'anhydride mixte acétobenzoïque. Au bout de trois heures cette quantité s'est encore accrue; il a disparu une quantité d'acide acétique égale à 9 0/0, ce qui correspond à la formation de 24,90 0/0 d'anhydride mixte. Enfin, au bout de six heures, cette quantité a décru et elle est voisine de celle obtenue au bout d'une heure de chauffe. Elle est de 7.14 0/0, ce qui correspond à la formation de 19,51 0/0 d'anhydride mixte.

Cette expérience nous montre qu'il y a là un équilibre variable avec la durée de la chauffe. D'ailleurs, il est évident, d'après les expériences de Gerhardt, que cet équilibre est variable avec la température. Enfin, cette expérience nous explique la présence dans les anhydrides mixtes de l'anhydride symétrique le plus carboné.

L'existence des anhydrides mixtes étant ainsi démontrée, nous allons en trouver la confirmation dans leurs diverses réactions.

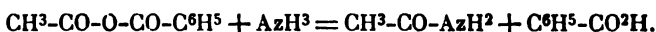
Autenrieth a étudié, comme je l'ai déjà dit, l'action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine, et il a trouvé que le reste basique se combine au résidu le plus carboné. Il y a là, une erreur due à ce fait, qu'Autenrieth employait des anhydrides mixtes impurs. Ceux-ci renfermant à côté de l'anhydride mixte une plus ou moins grande quantité d'anhydride symétrique le plus carboné, et il a pu isoler un peu du produit de l'action des réactifs mentionnés sur ces anhydrides. Les produits ainsi formés, plus riches en carbone, sont

généralement moins solubles dans les dissolvants que ceux engendrés par les résidus les moins carbonés, et sont pour cela plus faciles à isoler. Ce n'est pas l'anhydride mixte qui les a engendrés, mais bien les impuretés qu'il renferme.

Action de l'ammoniaque.

C'est toujours le résidu le moins carboné qui se combine avec l'ammoniaque pour donner l'amide, le reste de la molécule se transformant en acide.

L'anhydride acétobenzoïque donne ainsi de l'acétamido et de l'acide benzoïque ce qu'on peut exprimer par l'équation :



Expérience. — On dissout 12 gr. d'anhydride acétobenzoïque dans 300 cc. d'éther absolu et on y fait arriver un courant de gaz ammoniac sec de façon à ce qu'il y en ait un peu plus d'une molécule. Il se forme un précipité abondant que l'on traite par une petite quantité d'eau. On essore la masse; on décante l'éther et on l'évapore. Puis, le résidu éthéré et le produit de l'essorage sont réunis et traités à froid par le carbonate de soude; la liqueur est filtrée; le résidu, lavé avec la solution alcaline, puis avec l'eau distillée est enfin séché. Il pèse 0,80 centigrammes, c'est de la benzamide.

La liqueur alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique. Le liquide aqueux primitif est acidulé par le même acide étendu jusqu'au virage de l'héliantine, on essore et on réunit au produit ci-dessus.

On obtient ainsi l'acide benzoïque dont le poids est de 10^{gr},20 (théorie 8,90). La liqueur aqueuse provenant du traitement primitif est évaporée à sec, dans le vide, après épuisement à l'éther et neutralisation à l'ammoniaque. On reprend le résidu sec par l'alcool absolu. Celui-ci est distillé et laisse un résidu d'acétamido.

La petite proportion de benzamide trouvée est due à la présence de l'anhydride benzoïque dans le mélange. Quant à l'anhydride mixte acéto-benzoïque, il est décomposé intégralement en acétamido et acide benzoïque.

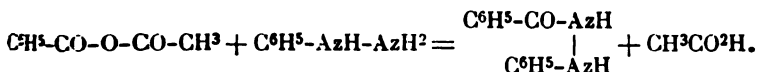
L'anhydride acéto-isovalérique se comporte de même. On a isolé du produit de l'action de l'ammoniaque un peu d'isovaléramido fusible à 131-135°, de l'acide isovalérique et de l'acétamido.

Action de la phénylhydrazine.

Si l'on admet, d'après les expériences d'Autenrieth, que la phénylhydrazine se combine avec le reste le plus carboné, ce réactif ne peut donner aucun résultat. En effet, dans les conditions où Autenrieth l'a employé, c'est-à-dire en faisant réagir les anhydrides mixtes sans dissolvants, les premiers termes des acides gras jusques et y compris l'acide valérique donnent directement avec lui des hydrazides. Bien plus, les acides formique, acétique et propionique, en solution étherée refroidie par un mélange de sel et de glace, fournissent encore avec la phénylhydrazine les hydrazides correspondants.

En ajoutant, goutte à goutte, 30 gr. de phénylhydrazine à 18 gr. d'acide acétique dissous dans 125 gr. d'éther absolu, il s'est déposé directement de la liqueur étherée 19 gr. d'acétylphénylhydrazine qui fondait de premier jet à 129° après essorage et dessiccation à l'air.

Si donc, on fait agir la phénylhydrazine sur un anhydride mixte, par exemple, l'anhydride acétobenzoïque, et que ce soit le reste benzoïque qui entre en jeu, il se formera en même temps de l'acide acétique comme le montre l'équation :



Cet acide étant formé donnera de l'acétylphénylhydrazine d'après les expériences que nous venons de mentionner. Au contraire, si c'est l'hydrazide le moins carboné qui se forme, on devra pouvoir isoler l'acide le plus carboné qui a pris naissance dans cette réaction : c'est bien ainsi que les choses se passent.

Action de l'anhydride acétobenzoïque sur la phénylhydrazine.

On dissout dans l'éther 15^{gr},50 d'anhydride acétobenzoïque; on plonge le vase qui contient la solution dans de l'eau glacée, et on y ajoute, goutte à goutte, 10^{gr},50 de phénylhydrazine. Il se dépose des cristaux. On ajoute une quantité suffisante d'éther pour les dissoudre, et l'on agite avec une solution de carbonate de sodium aussi longtemps qu'il y a dégagement d'acide carbonique. La solution étherée est distillée. Le résidu, faiblement coloré, pèse 7^{gr},50. La liqueur alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique. L'acide est recueilli par essorage, l'eau est épuisée à l'éther, et ce dernier,

évaporer, abandonne une nouvelle quantité d'acide qu'on réunit au premier. Le poids en est ainsi de 13^{gr},15.

Si l'anhydride acétobenzoïque était pur, on devrait obtenir 13 gr. de combinaison phénylhydrazinique et 11^{gr},53 d'acide benzoïque. Le poids d'acide benzoïque trouvé est supérieur au poids théorique. Cela tient à ce fait que l'anhydride mixte qui a servi à l'expérience renfermait de l'acide benzoïque. On a pu isoler ce corps en refroidissant le mélange primitif. L'anhydride mixte employé dans cette expérience avait été obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le benzoate de sodium.

Action de l'anhydride acéto-isovalérique sur la phénylhydrazine.

On dissout dans l'éther 9^{gr},40 d'anhydride acéto-isovalérique obtenu en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'isovalérate de sodium. On refroidit le vase contenant le mélange dans la glace et on ajoute 7^{gr},50 de phénylhydrazine. On poursuit le reste de l'opération comme il vient d'être dit.

On obtient ainsi 6^{gr},60 d'hydrazide solide et 7^{gr},20 d'acide isovalérique. La théorie, si l'anhydride était pur, exigerait 9^{gr},40 d'hydrazide et 6,75 d'acide isovalérique. Ce résultat fait voir que c'est le reste acétique qui s'est combiné à la phénylhydrazine et conduit à admettre que le produit primitif renfermait de l'anhydride isovalérique, ce que nous avons, du reste, démontré directement. L'hydrazide cristallisé dans l'éther fondait à 102°. C'est le point de fusion donné par Antenrieth pour l'isovalérylphénylhydrazide. En réalité, ce produit n'était pas pur et renfermait de l'acétylphénylhydrazide et de l'isovalérylphénylhydrazide. Recristallisé dans l'alcool, dissolvant dans lequel le produit est très soluble, il fond à 111-112°, point de fusion de l'hydrazide de l'acide isovalérique. Des éthers mères, on peut isoler de l'acétylphénylhydrazine fusible à 129°.

Dans une seconde expérience on a employé moins d'éther et il s'est formé un dépôt abondant. L'éther décanté, refroidi au moyen de glace et de sel, a laissé déposer de l'acétylphénylhydrazine fus. à 129°. Le résidu solide lavé au carbonate de soude, puis cristallisé dans l'eau bouillante a fourni de l'isovalérylphénylhydrazine fusible à 111-112°.

Action des alcools.

Les alcools réagissent rapidement à chaud sur les anhydrides mixtes, pour donner les éthers de l'acide le moins carboné. On a opéré avec l'anhydride acétobenzoïque et l'anhydride acétoisoval-

érique, on a mélangé dans les deux cas une molécule d'alcool éthylique avec une molécule d'anhydride mixte. A froid, la réaction est sensiblement nulle. On chauffe au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant une demi-heure. On distille; il passe à la distillation un liquide qui, lavé à l'eau salée et séché sur le sulfate de sodium, a donné tous les caractères de l'acétate d'éthyle.

Dans les deux cas, le résidu de la distillation était fortement acide; neutralisé, il a laissé une petite quantité d'éther benzoïque et d'éther isovalérique. La formation de ces petites quantités d'éther peut être due en partie à l'éthérification de l'alcool, par les acides formés; mais on doit en attribuer la majeure partie à la présence des anhydrides benzoïque et isovalérique dans les anhydrides mixtes correspondants.

En opérant avec 28 gr. d'anhydride acétobenzoïque et 8 gr. d'alcool éthylique, on a obtenu 11 gr. d'acétate d'éthyle et 19,15 d'acide benzoïque. Il s'était formé une petite quantité d'éther benzoïque. Si l'anhydride avait été pur, on aurait dû obtenir 14^{gr},41 d'acétate d'éthyle et 20^{gr},82 d'acide benzoïque. Il a été perdu un peu d'acétate d'éthyle. On a d'abord distillé au bain de sel et il est passé un produit qui, lavé à l'eau salée, pesait 4 gr.; puis, on a distillé dans le vide en refroidissant le récipient dans un mélange de glace et de sel et on a obtenu, dans les mêmes conditions, 7 gr. d'acétate d'éthyle: il a pu y avoir une perte sensible dans cette dernière partie de l'opération.

Action de l'acide chlorhydrique.

Loir a obtenu, par action de l'acide chlorhydrique sur les anhydrides mixtes acétobenzoïques obtenus par les deux procédés de Gerhardt, avec l'un, du chlorure d'acétyle et, avec l'autre, du chlorure de benzoyle. Or, en faisant passer à froid un courant d'acide chlorhydrique dans l'anhydride acétobenzoïque, on observe qu'il se solidifie. Si l'on opère à chaud, au bain-marie, il distille du chlorure d'acétyle et le produit passé à la distillation possède l'odeur du chlorure de benzoyle. Le produit qui n'a pas distillé se solidifie, même à haute température: c'est de l'acide benzoïque renfermant un peu de chlorure de benzoyle et peut-être de l'anhydride benzoïque. En effet, traité par l'ammoniaque, il se dissout. La liqueur ammoniacale employée en excès est étendue et neutralisée au moyen de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité qu'on recueille: c'est de la benzamide fondant à 128°. La liqueur neutre est acida-

lée par l'acide chlorhydrique; on recueille l'acide benzoïque qui se précipite.

On obtient ainsi pour 21 gr. d'anhydride acétobenzoïque, 4 gr. de benzamide et 17^{gr},20 d'acide benzoïque.

L'anhydride acétoisovalérique donne du chlorure d'acétyle. Le résidu renferme de l'acide isovalérique et de l'anhydride valérique: en effet, l'ammoniaque donne de l'isovaléramide qu'on peut extraire au moyen de l'éther et caractériser par ses propriétés.

En résumé, les anhydrides mixtes sont des corps dont l'existence n'est pas douteuse, mais qu'il n'est pas possible d'obtenir à l'état de pureté, à moins qu'ils ne cristallisent.

Leurs molécules sont peu stables et se dédoublent facilement sous l'action de la chaleur, comme l'a démontré Gerhardt, en deux molécules d'anhydrides symétriques.

Dans les anhydrides mixtes, la partie active de la molécule est constituée par le reste le moins carboné. C'est lui qui réagit sur l'ammoniaque, la phénylhydrazine, les alcools, l'acide chlorhydrique pour donner des amides, des hydrazides, des éthers et des chlorures d'acides pendant que le reste de la molécule est ramené à l'état d'acide.

N° 20. — Sur le dosage des éléments halogènes dans les composés organiques; par M. Amand VALEUR.

Au cours de nombreuses combustions de composés organiques chlorés que j'ai effectuées au sein de la bombe calorimétrique, j'ai été très frappé de l'instantanéité de la combustion et je me suis demandé si, en dehors de toute mesure calorimétrique, il ne serait pas possible d'appliquer ce mode particulier de décomposition au dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques.

Depuis longtemps déjà, M. Berthelot a indiqué comment il est possible d'analyser les produits des combustions qui s'opèrent dans la bombe.

Récemment encore (1), il a montré que l'emploi de cet appareil peut s'appliquer non seulement aux mesures thermochimiques de précision, mais aussi à la détermination quantitative de la plupart des éléments minéraux susceptibles d'entrer dans la composition des molécules organiques.

Amené dans la même direction par mes recherches thermochi-

(1) BERTHELOT. *Comptes rendus*, t. 129, p. 10002.

miques sur les composés chlorés de la quinone et de l'hydroquinone, j'ai effectué un certain nombre d'essais qui m'ont conduit à une méthode qui s'est trouvée donner d'excellents résultats.

Les procédés qui sont le plus souvent employés dans les laboratoires pour doser le chlore, le brome et l'iode dans les substances organiques sont la méthode à la chaux et celle dite de Carius.

Dans la plus grande généralité des cas, ces deux modes opératoires fournissent des résultats très précis, moyennant l'observation de certaines précautions indispensables. Néanmoins, outre quelques inconvénients particuliers à chacun d'eux, ils présentent un défaut commun, qui est d'exiger un temps relativement considérable pour effectuer un seul dosage. La décomposition de la matière organique n'y est pas, en effet, instantanée mais progressive; de plus, la nécessité de rassembler, recueillir, sécher et peser le sel d'argent complique l'opération et en prolonge la durée, de telle sorte que, pour opérer une détermination complète, quel que soit le procédé employé, il faut environ cinq ou six heures.

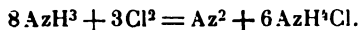
La méthode que je propose permet, au contraire, de réduire considérablement ce temps et de le ramener à une demi-heure en moyenne pour le dosage du chlore ou du brome et une heure environ pour l'iode. Par contre, elle exige l'emploi d'un appareil spécial et d'un prix assez élevé, la bombe de M. Berthelot. J'étudierai en premier lieu le cas du chlore et du brome puis celui de l'iode.

Dosage du chlore et du brome.

Il repose sur les deux principes suivants :

1° Quand on brûle un composé organique chloré dans l'oxygène sous pression, le chlore de cette substance se transforme partiellement en acide chlorhydrique et reste en partie à l'état libre, comme cela résulte des travaux de MM. Berthelot et Matignon;

2° L'ammoniaque en excès réagit sur le chlore en le transformant en chlorure d'ammonium d'après l'équation :



L'acide chlorhydrique s'unit également à l'ammoniaque en donnant du chlorure d'ammonium.

Ces principes s'appliquent aussi aux composés bromés.

La méthode consiste donc à brûler la substance organique chlorée ou bromée dans l'oxygène sous pression, en présence d'une solution ammoniacale pure et concentrée.

La combustion est instantanée, elle donne lieu à la formation des

produits suivants : anhydride carbonique, chlore libre, acide chlorhydrique, acide nitrique (en très petite quantité). La bombe est agitée aussitôt après la combustion, l'ammoniaque absorbe les différents produits formés et l'on a finalement une solution qui renferme outre un excès d'ammoniac, du carbonate et un peu de nitrate d'ammonium, et la totalité du chlore à l'état de chlorure d'ammonium.

Il suffit de recueillir cette solution; elle se prête avec la plus grande facilité au dosage de l'élément halogène par voie volumétrique.

Pour cela j'ai employé deux modes opératoires distincts qui m'ont donné l'un et l'autre de bons résultats :

1° La solution est évaporée au bain-marie à siccité; dans ces conditions on se débarrasse de l'ammoniac et du carbonate d'ammonium, sans que soit perdue la moindre trace de chlorure d'ammonium. En effet ce sel est stable à 100° et on indique dans les traités d'analyse qu'il est possible de doser l'ammoniac contenu dans une solution aqueuse en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à 100° et pesant le chlorure d'ammonium formé.

Le résidu constitué par du chlorure d'ammonium et une trace de nitrate est titré au moyen d'une solution de nitrate d'argent en se servant comme indicateur de chromate neutre de potassium;

2° On peut opérer d'une manière plus rapide encore bien que aussi précise : pour cela, la solution ammoniacale est recueillie, acidulée nettement par l'acide nitrique pur étendu et froid. On y ajoute un excès de nitrate d'argent titré, et on détermine l'excès d'argent au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium, en employant comme indicateur l'alun de fer et d'ammonium, suivant l'élégante méthode indiquée d'abord par M. Lextreit et plus connue sous le nom de Charpentier ou Vöhlard.

J'ai appliqué indifféremment ces deux procédés au dosage d'un grand nombre de substances chlorées ou bromées. J'indiquerai ici quelques résultats en insistant sur certains détails expérimentaux :

1° *Acide chloranilique* $\text{C}^6\text{O}^3\text{Cl}^2(\text{OH})^2$. — L'acide a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, séché à 120° puis réduit en pastilles de manière à pouvoir être brûlé dans la bombe. Cette substance brûle difficilement, aussi a-t-il été nécessaire d'avoir recours à un combustible auxiliaire, le naphthalène.

La pastille d'acide chloranilique pesant 0^{gr},3262 a donc été placée entre deux pastilles de naphthalène (de 0^{gr},20 environ chacune) et la combustion a été effectuée à la manière ordinaire dans la bombe

au fond de laquelle avaient été préalablement déposés 25 cc. d'ammoniaque.

La substance brûle instantanément et la bombe s'échauffe, on la refroidit sous un courant d'eau, puis on l'agite de manière que la solution ammoniacale absorbe tous les produits gazeux qui ont pris naissance. Cela fait, on détend très lentement les gaz, de manière à éviter l'entraînement de gouttelettes liquides; on ouvre alors la bombe, on recueille la solution ammoniacale qu'elle contient, et on en lave l'intérieur avec le plus grand soin. Ces eaux de lavages sont réunies au liquide ammoniacal, le tout est placé dans une capsule de porcelaine, et évaporé à sec au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est repris par un peu d'eau distillée, additionné de quelques gouttes de chromate neutre de potassium et titré au nitrate d'argent. Il a fallu 31^{cc},3 de liqueur argentique correspondant à 0^{gr},00354 de chlore par centimètre cube; soit, trouvé : Cl, 33.96 — calculé pour C⁶H²O⁴Cl² : Cl, 33.97.

2° *Dibromoanthracène*. — Poids de substance employé = 0,7656; AzH³ = 30 cc. Les liqueurs ammoniacales ont été divisées en deux parties; dans l'une le brome a été dosé par la méthode au chromate, dans l'autre par le procédé au sulfocyanure, trouvé : Br, 47.45 et 47.51 — calculé pour C¹⁴H⁸Br² : Br, 47.72;

3° *Acide parabromobenzoïque*. — Deux opérations ont été faites, l'une sur 0^{gr},6573 a donné : Br, 39.44; l'autre sur 0,5051 a fourni Br, 39.48 — calculé pour C⁷H⁵BrO² : Br, 39.80.

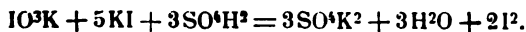
Dosage de l'iode.

Les corps iodés ne se comportent pas comme les composés chlorés ou bromés quand on les brûle dans l'oxygène sous pression. L'iode est en effet retrouvé après la combustion entièrement à l'état métalloïdique, ou si une petite quantité passe à l'état d'acide iodhydrique, elle doit être extrêmement faible. Quoi qu'il en soit, l'ammoniaque ne peut être ici employée, comme dans le cas du chlore et du brome, en raison de l'action différente qu'elle exerce sur l'iode. Je l'ai remplacée par une solution aqueuse de potasse.

L'action de la potasse sur l'iode est bien connue, elle est exprimée par la réaction suivante :



D'autre part, en ajoutant un acide à la solution alcaline sur laquelle l'iode a réagi, cet élément doit de nouveau être remis en liberté d'après l'équation :



En acidulant donc franchement cette solution et distillant, l'iode passera à la distillation. Enfin, si l'on ajoute à cette liqueur acide privée d'iode, une solution saturée de bichromate de potassium et que l'on chauffe de nouveau, la petite quantité d'acide iodhydrique qui pourrait avoir pris naissance dans la combustion fournira ainsi son iode.

Tels sont les principes sur lesquels repose la méthode que je propose et que je vais décrire avec quelques détails.

J'ai opéré sur un composé très riche en iode, le tétraiodoéthylène C_2I_4 utilisé en thérapeutique sous le nom de diiodoforme, et dans lequel le dosage de l'iode ne se fait pas sans quelque difficulté par les méthodes ordinaires.

Ce corps a été purifié avec soin par plusieurs cristallisations dans le benzène bouillant, et séché à l'abri de la lumière. Sa densité est trop élevée ($D = 4,25$) pour qu'on puisse réduire en pastille une quantité aussi faible que celle qui a été mise en œuvre.

La difficulté a été tournée de la manière suivante :

Une petite cavité a été creusée dans une petite pastille de naphthalène, et le composé iodé y a été déposé soit 0^{gr},2942 dans une expérience; au-dessus de la substance, a été placée une seconde pastille de naphthalène et la combustion a été faite à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle on avait déposé, avant l'expérience 50 cc. d'une solution de potasse contenant par litre 2 molécules de KOH.

La combustion terminée, on place la bombe sur un plan parallèlement à son grand axe et on la fait rouler pendant quelque temps sur le plan, de manière que la solution alcaline vienne toucher successivement tous les points de la surface interne de l'appareil.

Cela fait, on laisse refroidir, et alors seulement on détend lentement les gaz; ils doivent être absolument inodores si l'opération a été bien conduite. La bombe est ensuite ouverte puis lavée avec soin. Le liquide est placé dans un petit ballon relié à un tube entouré d'un réfrigérant et dont l'extrémité plonge dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

On neutralise alors partiellement la solution alcaline au moyen d'acide sulfurique étendu de 4 volumes d'eau, puis on distille. Quand il ne passe plus d'iode et que l'atmosphère du ballon s'est éclaircie, on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique, de manière à rendre la liqueur fortement acide puis 30 à 50 cc. de bichromate de potassium en solution saturée et l'on distille de nouveau jusqu'à ce que les dernières traces d'iode aient été enlevées.

Alors, on étend la solution iodoiodurée à 200 cc., on en prélève

20 cc. et l'on dose l'iode au moyen d'une solution étendue d'hyposulfite de sodium exactement titrée au moyen d'iode pur.

Il a fallu pour 0^{gr},2942 de substance, 21^{cc},9 d'hyposulfite correspondant à 1^{gr},28 d'iode par litre; soit, trouvé : I, 95,28 — calculé pour C¹⁴ : I, 95,48.

Dans l'opération qui précède, il est indispensable d'ajouter l'acide en deux fois, parceque la solution alcaline est très riche en carbonate et l'addition d'une trop grande quantité d'acide élèverait la température et pourrait occasionner une perte notable d'iode entraîné à l'état de vapeur par l'anhydride carbonique qui se dégage.

Les méthodes qui sont décrites plus haut se prêtent également bien au dosage des éléments halogènes dans les composés liquides et volatils moyennant quelques précautions spéciales qu'on trouvera décrites dans le *Traité de calorimétrie pratique* de M. Berthelot, et qui n'apportent qu'une complication insignifiante.

En résumé, par la décomposition complète et instantanée de la substance par la rapidité et la simplicité des opérations, ces méthodes sont extrêmement pratiques. On en retirera, en particulier les plus grands avantages, dans le cas où l'on aura à effectuer toute une série de dosages.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique du Collège de France).

**N° 21. — Sur la présence de la mannocellulose
dans le tissu ligneux des plantes gymnospermes ;
par M. Gabriel BERTRAND.**

En reprenant l'étude de la substance gommeuse retirée du bois par Pournarède et Figuier à l'aide de la lessive de soude (1), Thomsen a observé que le pin et le sapin, contrairement à ce qui arrive avec le bouleau, le hêtre, le chêne et quelques autres arbres, ne fournissent que des quantités insignifiantes de gomme de bois (2).

Cette observation, confirmée plus tard par Koch, et même étendue par cet auteur à deux autres conifères, l'if et le genévrier (3), est passée presque inaperçue. Il était cependant intéressant de savoir si des plantes, telles que des conifères et des angiospermes, déjà séparées par l'ensemble de leurs caractères sexuels et la structure anatomique de leur bois, présentent une telle différence

(1) *Comptes rendus*, t. 23, p. 918; 1846.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 19, p. 146; 1879.

(3) *Pharmaceut. Zeitsch. für Russland*, t. 25; 1886.

de processus physiologiques qu'on puisse encore les reconnaître à la composition de leurs membranes cellulaires.

Aussi, à la suite des recherches que j'ai publiées, il y a quelques années, sur la composition immédiate du tissu ligneux (1), ai-je entrepris l'analyse du bois des gymnospermes (Cycadées, Conifères et Gnétacées). Si on s'en souvient, j'étais arrivé à conclure, que le tissu ligneux des plantes angiospermes, monocotylédones et dicotylédones, est formé, quel que soit l'organe où on l'examine, de quatre substances principales : la cellulose ordinaire, la cellulose de Frémy, une sorte de résine probablement phénolique ou lignol (2), et la gomme de bois, appelée aussi *xylane*. Aujourd'hui, je montrerai que chez les plantes gymnospermes, la *xylane*, à peu près absente, est remplacée par un hydrate de carbone tout à fait différent, par de la mannocellulose.

Du bois, des feuilles, des cônes de diverses plantes appartenant aux trois familles de gymnospermes, furent séchés et pulvérisés, puis débarrassés de leurs principes solubles dans l'eau et dans l'alcool avant d'être soumis à l'action de la lessive de soude (à 20/0). Dans aucun cas, contrairement à ce qui arrive avec le tissu ligneux des plantes angiospermes, on n'a obtenu de proportion importante de *xylane*. Par exemple, au lieu de 15 à 25 0/0 que donnent avec facilité les bois de hêtre, de bouleau et de chêne, la paille d'avoine et de froment, les feuilles d'alfa, les coques de noix, etc., on n'a obtenu que quelques millièmes avec le bois de sapin, beaucoup moins encore avec la plupart des autres plantes gymnospermes examinées. En outre, le produit était toujours accompagné d'une certaine proportion de galactane.

Le tissu ligneux qui reste, après les traitements indiqués plus haut, fut alors mis à bouillir pendant quatre à cinq heures avec dix fois son poids d'eau contenant cinq centièmes de HCl. Dans ces conditions, que j'ai reconnues les plus favorables à l'hydrolyse de la mannocellulose, on obtient un liquide fortement réducteur. On le sature à froid par la soude et on l'additionne d'acétate de phénylhydrazine en proportion calculée d'après la teneur en sucre. Le précipité, recueilli après une heure, est lavé à l'eau froide et à

(1) *Comptes rendus*, t. 114, p. 1492 (1892); et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 408; 1892. Dans cette dernière note, p. 469, ligne 15, lire : oxalique, au lieu de : malique.

2. J'ai d'abord appelé cette substance *lignine*, mais pour éviter toute confusion avec la lignine des auteurs allemands, qui comprend l'ensemble des matières inconstantes du bois autres que les hydrates de carbone, je me servirai maintenant du nom de *lignol*.

l'alcool, puis recristallisé dans l'eau bouillante. C'est de la phénylmannosehydrazone. Dans tous les cas, on l'a identifié avec le dérivé correspondant du mannose ordinaire du *Phytelephas* ou mannose, à l'aide de son point de fusion (vers 210° au bloc Maquenne) et de sa transformation en d-glucosazone. Cette dernière transformation s'obtient, comme on sait, en chauffant l'hydrazone avec une solution aqueuse d'acétate de phénylhydrazine : les lamelles presque incolores de mannosehydrazone sont alors remplacées, peu à peu, par de fines aiguilles jaune d'or, groupées en petits pinceaux, peu solubles dans l'eau, moins encore dans l'alcool méthylique, même bouillant, et fusibles vers 230° (au bloc Maquenne).

Pour plus de garantie, on a, une fois, extrait le mannose cristallisé en décomposant son hydrazone par l'élégante méthode de Herzfeld (1). 24 gr. de mannosehydrazone, provenant du bois de *Pinus maritima*, ont été maintenus deux heures en ébullition avec 200 gr. d'eau et 12 gr. d'aldéhyde benzoïque. Après refroidissement, la solution séparée de la benzaldéhydrazone insoluble, a été évaporée presque à sec dans le vide et le résidu repris par un peu d'alcool méthylique. En amorçant, le sirop a rapidement cristallisé. On a essoré le sucre et, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool méthylique, on l'a passé au polarimètre. La solution, d'abord lévogyre, a donné comme pouvoir rotatoire constant :

$$[\alpha]_D = +14^{\circ}26,$$

pour une concentration du 2 0/0 et à la température de +3°. C'est, à l'erreur d'expérience près, le chiffre donné par Ekenstein (2), chiffre que j'ai eu l'occasion de retrouver dans une opération sur le mannose extrait de l'amande de *Phytelephas*.

J'ai cherché la mannocellulose dans le tissu ligneux des plantes gymnospermes suivantes :

CYCADÉES.

Cycas siamensis Miq. tige.

CONIFÈRES.

Taxus baccata L. tige (aubier, bois parfait).
Podocarpus macrophylla Don. tige.
Cupressus torulosa Don. tige.
Biota (Thuya) orientalis Evd. tige.

(1) *D. ch. G.*, t. 28, p. 448; 1895.

(2) *R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 222; 1896.

<i>Sequoia gigantea</i> Evd.....	tige.
<i>Abies pectinata</i> D. C.....	tige.
<i>Abies excelsa</i> D. C.....	tige.
<i>Pinus sylvestris</i> L.....	tige.
<i>Pinus maritima</i> Lam.....	tige.
<i>Pinus laricio</i> Poir.....	feuilles, fruit (cône).
<i>Araucaria brasiliana</i> A. Rich.....	tige.

GNÉTACÉES.

<i>Ephedra distachya</i> L.....	tige.
<i>Gnetum Thoa</i> R. Brown.....	tige.
<i>Welwitschia mirabilis</i> Hook.....	racine.

Toutes les espèces des deux premières familles m'ont fourni un précipité de mannosehydrazone, assez abondant même pour qu'on puisse les recommander, d'une manière générale, comme une avantageuse de mannose (1). Voici comme preuve, les dosages source que j'ai effectués :

	Mannosehydrazone p. 100 (2).	Mannose correspondant p. 100.
<i>Taxus baccata</i> (aubier).....	15.0	10.0
<i>Taxus baccata</i> (bois parfait).....	12.0	9.0
<i>Cupressus torulosa</i> (tige entière)....	5.0	3.4
<i>Abies pectinata</i> (bois de la tige)....	14.4	9.6
<i>Pinus laricio</i> (cône).....	12.6	8.4
<i>Araucaria brasiliana</i> (tige).....	12.8	9.5

Au contraire, dans la petite famille des Gnétacées, formée de trois genres, *Ephedra distachya* n'a fourni qu'un très petit rendement (environ 1 gr. d'hydrazone pour 135 gr. de bois frais débarassé de son écorce), tandis que *Gnetum Thoa* et *Welwitschia mirabilis* n'ont rien donné du tout. C'est là un fait d'autant plus intéressant que les Gnétacées ne sont pas de véritables gymnospermes, mais bien plutôt un terme de passage, un véritable trait d'union entre les deux grands groupes de Phanérogames.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum).

(1) Weld, Lindsey et Tollens ont signalé la présence de la mannose dans une lessive bisulfite provenant de la préparation de la cellulose du bois (*D. ch. G.*, t. 23, p. 290; 1890 et *Ann. Chim. Phys.*, t. 267, p. 341; 1892. Il est probable, d'après ce qu'on vient de voir, que le bois employé était du pin ou du sapin.

(2) Sans déduction des substances, organiques et minérales, étrangères au tissu proprement dit.

**N° 22. — Sur la matière colorante de la digitale;
par MM. ADRIAN et A. TRILLAT.**

Le traitement de la plante de la grande absinthe en opérant sur des quantités notables de matière première nous a permis de retirer une combinaison cristallisée que nous avons désignée sous le nom d'*anabsinthine* en même temps qu'un deuxième corps cristallisé en aiguilles (1).

Nous avons cherché à appliquer un traitement analogue à la plante de la digitale, dans l'espoir de retirer la matière colorante jaune.

Pour cela, nous nous sommes adressés à la *digitalis lutea* (la digitale de Hongrie), et nous avons traité comme il suit, les résidus provenant de la préparation de la digitaline cristallisée.

Les eaux-mères, après la cristallisation de la digitaline obtenue et suivant les indications du Codex, sont évaporées jusqu'à consistance d'un extrait qui est ensuite mis en contact à froid, pendant plusieurs heures, avec de la benzine. On sépare la partie insoluble qui est constituée surtout par la digitaline amorphe. On filtre la benzine et on la distille. Le résidu de la distillation, débarrassé par la chaleur des dernières traces de benzine, est à son tour traité par de la gasoline qui dissout l'huile dans laquelle le nouveau produit se trouve en suspension. Après quelques heures de repos, on décante et l'on dissout la partie solide dans l'alcool amylique chaud qui la laisse cristalliser par refroidissement. Pour unifier le produit, on emploie l'alcool à 90° bouillant, dans lequel cristallise rapidement par simple abaissement de température.

Après de nombreuses cristallisations, le corps obtenu par la méthode que nous venons de décrire se présente sous la forme de fines aiguilles jaunes, soyeuses et feutrées, fondant très nettement à la température de 217-218°.

Nous avons cherché à en établir la formule par la combustion et par la détermination du poids moléculaire. L'analyse a donné :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone	71.99	71.63	71.860
Hydrogène.....	4.61	4.72	4.665
Oxygène (par diff.)	3.40	23.65	23.475

ce qui correspond à une formule en $(C^{14}H^{18}O)^n$.

Détermination du poids moléculaire. — La détermination du

1. Bull. Soc. chim., 1899, p. 234.

poids moléculaire par la méthode cryoscopique n'a donné que des résultats négatifs par suite de la faible solubilité de la substance. Nous avons préféré employer la méthode ébullioscopique.

1^{re},8221 de substance séchée à 110° ont été dissous dans 27^{re},6 d'acide acétique (éb. 115°,5) ; élévation du point d'ébullition, 0°,66.

En appliquant la formule suivante, on a :

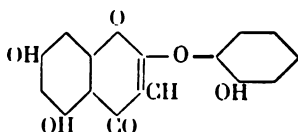
$$\text{Poids moléculaire..} \dots\dots K \frac{p \times 100}{P \times c} = 25.3 \times \frac{1.8221 \times 100}{27.6 \times 0.66} = 253$$

L'analyse élémentaire ayant donné la formule (C¹⁶H¹²O)⁴ on trouve le chiffre 268 pour C¹⁶H¹²O⁴.

Cette formule est différente de celle de la digitoflavone de Fleischer (1). Cet auteur a décrit, en effet, sous le nom de digitoflavone une matière retirée d'une digitale par le procédé suivant, qui, comme on peut en faire la comparaison, est sensiblement différent du nôtre.

Les feuilles divisées sont d'abord mises à macérer pendant vingt-quatre heures dans trois fois leur poids d'alcool à 50°. On exprime alors pour retirer le liquide alcoolique et on évapore jusqu'à un petit volume. On agite à quatre reprises avec de l'éther, ce qui donne une solution éthérée très foncée. On traite celle-ci par un petit volume d'une solution de carbonate de soude à 1 0/0, qui amène la précipitation d'une substance noirâtre et d'une petite proportion de digitoflavone. La plus grande partie de cette dernière reste pourtant en dissolution dans l'éther. On distille la solution éthérée pour retirer l'éther et la petite quantité d'alcool qui l'accompagne. Il reste une bouillie de cristaux qu'on fait macérer pendant quelque temps dans un peu d'éther, de façon à dissoudre la matière colorante verte amorphe qui les souille. On essore, on lave avec un peu d'éther et on épuise la masse cristalline par le chloroforme qui dissout la digitoxine et n'enlève que des traces de digitoflavone. Finalement, on fait cristalliser une deuxième fois dans l'alcool bouillant.

D'après l'auteur, la digitoflavone ne serait pas un glucoside, mais une matière colorante à laquelle conviendrait la formule de constitution :



(1) *Journal de Ph. et de Ch.*, 1890, p. 171.

Cette formule ne peut correspondre à notre corps en $C^{16}H^{12}O^4$.

Outre que le procédé de Fleischer diffère de celui que nous avons employé, le produit obtenu n'a pas les mêmes propriétés.

En effet, l'acide chlorhydrique dédouble la digitoflavone en donnant de la pyrocatéchine et un deuxième corps cristallisé non étudié : elle donne avec l'acide sulfurique un sel double cristallisable.

La combinaison que nous avons obtenue est insoluble dans l'eau, dans les acides minéraux étendus et dans l'éther de pétrole ; elle se dissout, surtout à chaud dans l'alcool, le chloroforme, l'alcool amylique. Les solutions alcalines la dissolvent avec une belle coloration rouge. Elle ne donne pas de corps cristallisé par l'action de l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas. L'acide acétique et la phénylhydrazine ne la transforment pas. Nous n'avons pas pu constater la formation de la pyrocatéchine et de la phloroglucine par l'action de l'acide chlorhydrique ou de la potasse, ce qui la différencie de la digitoflavone.

Nous avons cherché si notre produit pouvait provenir de la décomposition de la chlorophylle ou d'un des composés qui l'accompagnent. Nous avons trouvé qu'il ne devait pas être assimilé à un dérivé à noyau chlorophyllien et qu'il n'était pas comparable au carothène, car il ne donne pas de bandes d'absorption. D'autre part, la comparaison avec les produits tinctoriaux jaunes naturels sur tissus mordancés au chrome, au fer et à l'alumine, ne permet pas de le considérer comme une matière colorante bien active. Il est donc spécial à la digitale et encore faut-il remarquer que seule la *digitalis lutea* a pu nous en fournir.

En résumé, le nouveau principe que nous avons retiré de la digitale est remarquable par sa grande stabilité et sa résistance aux divers agents chimiques. En ceci, il a une grande analogie avec le composé que nous avons retiré de la plante d'absinthie, mais il en diffère par les constantes physiques et la composition.

En même temps que la matière colorante de la digitale, nous avons encore extrait des résidus de la digitale, au moyen de l'acétone, un corps cristallisé blanc. Cette combinaison est dépourvue d'action physiologique.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PÉTIÉS EN FRANÇAIS

Sur l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'arg
réaction inverse: JOUNIAUX — *Ann.* **129**, p. 883 : 27.11.
 HCl gazeux attaque l'argent au rouge et même à 500-550° a
 gazement d'hydrogène : réciproquement, AgCl, chauffé d
 atmosphère d'hydrogène, fournit HCl — Ag. L'auteur étud
 fluence de la température sur ces deux réactions inverses en
 tant, à des températures fixes, en tubes scellés, soit AgCl fou
 de l'hydrogène, soit Ag avec HCl sec. On refroidit brusquem
 suite les tubes, on fait passer le contenu gazeux dans une
 vette sur le mercure, on lit le volume et on sépare les gaz
 procédés connus.

AgCl + H. — La proportion de HCl croît d'abord avec le
 et tend vers une certaine limite qui dépend de la temp. de
 rience. Le temps de chauffe nécessaire pour atteindre cette
 varie avec la temp. : il est d'autant plus long que la tem
 plus basse. A 250°, il faut plus d'un mois pour atteindre ce
 libre, à 600° il ne faut plus qu'une heure. La valeur du

$$p = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100$$
 qui donne la proportion en centièmes de H
 tenu dans les tubes scellés (V = volume du mélange de gaz
 V₀ = volume de l'hydrogène) est le suivant : 75.88 à 350°,
 91.0 à 400°, 92.80 à 450°, 92.15 à 530°, 92.8 à 600°.

HCl + Ag — Cette attaque commence vers 400° ; quand
 libre est atteint on trouve que p est égal à : 91.1 à 450°, 92.95
 92.80 à 500°. Pour toutes les températures inférieures
 la limite des deux réactions inverses est bien différente sui
 système de chauffe. Au delà de 600°, les limites sont les
 quelque soit le système de chauffe. Si on porte en alésisses l
 perçures, les limites des deux réactions inverses sont égales.
 L'auteur a pu constater que les limites des réactions inverses
 sont les mêmes que celles des réactions directes.

Sur l'explosivité des gaz de la classe **BERTHELOT**
129, p. 321 : 27.11. — *Ann.* **129**, p. 321 : 27.11.
 L'auteur a étudié l'explosivité des gaz de la classe

orate de potasse prene un caractère explosif. Il suffit de placer le dernier brusquement dans une enceinte portée à l'avance et maintenue à une température beaucoup plus élevée que celle de la décomposition commençante. C'est ce que l'on peut réaliser en introduisant au centre d'un tube le verre porté au rouge une baguette de verre à l'extrémité de laquelle on a accumulé quelques milligrammes de sel solidifié. Au bout de quelques instants, celui-ci fond et tombant sans se réchauffer sur le verre rouge, il produit une petite explosion, avec un bruit net, brusque, quoique un peu allongé, à la façon de celui d'une poudre lente. Cette expérience rappelle celles que l'auteur a faites sur l'acide picrique fondu; elle explique les dégâts considérables dus à une explosion récente de chlorate de potasse dans une fabrique anglaise. DELEPINE.

Dissociation par l'eau de l'iodomercurate d'ammoniaque et de l'iodomercurate de potasse; Maurice FRANÇOIS (C. R., t. 129, p. 959, 4.12.99). — $HgI^2.AzH^4I.H^{21}$. — La décomposition complète de ce sel se produit quand on verse de l'eau en excès sur les cristaux. Il se dépose HgI^2 rouge; la liqueur surnageante représente une solution saturée de HgI^2 dans AzH^4I . La décomposition limitée a lieu si on verse, par ex., 5 gr. d'eau sur 25 gr. de cristaux. Il se dépose HgI^2 mêlé de cristaux d'iodomercurate non décomposé; il se produit un équilibre et la composition du liquide demeure constante quand on fait varier les quantités d'eau ajoutées, aussi longtemps qu'il reste des cristaux d'iodomercurate non décomposés. Le liquide surnageant laisse déposer des cristaux d'iodomercurate par le moindre refroidissement; donc, au moment de l'équilibre, ce liquide constitue une solution saturée d'iodomercurate dans AzH^4I provenant de la dissociation.

$HgI^2.KI.1,5H^2O$. — L'action de l'eau sur ce sel donne lieu aux mêmes remarques que plus haut.

La décomposition de ces deux sels par l'eau en faible quantité est donc limitée et réversible; elle obéit aux lois de la dissociation des sels par l'eau. Quand l'état d'équilibre est atteint, la liqueur contient une quantité de AzH^4I (ou de KI) libre, constante pour une temp. donnée. G. ANDRÉ.

Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique; J. A. MULLER (C. R., t. 129, p. 262; 4.12.99). — La neutralisation par quarts de l'ac. ferrocyanhydrique (pour 1 moléc.-gramme versé) donne : 14,15, 13,86, 14,7

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent : réaction inverse; JOUNIAUX (*C. R.*, t. 129, p. 883; 27.11.99). — HCl gazeux attaque l'argent au rouge et même à 500-550° avec dégagement d'hydrogène; réciproquement, AgCl, chauffé dans l'atmosphère d'hydrogène, fournit HCl + Ag. L'auteur étudie l'influence de la température sur ces deux réactions inverses en chauffant, à des températures fixes, en tubes scellés, soit AgCl fondu avec de l'hydrogène, soit Ag avec HCl sec. On refroidit brusquement ensuite les tubes, on fait passer le contenu gazeux dans une éprouvette sur le mercure, on lit le volume et on sépare les gaz par les procédés connus.

AgCl + H. — La proportion de HCl croît d'abord avec la température et tend vers une certaine limite qui dépend de la température. L'expérience. Le temps de chauffe nécessaire pour atteindre cette limite varie avec la température : il est d'autant plus long que la température est plus basse. A 250°, il faut plus d'un mois pour atteindre cet équilibre; à 600° il ne faut plus qu'une heure. La valeur du rapport

$$\rho = \frac{(V - v) 100}{V}$$

qui donne la proportion en centièmes de HCl contenu

dans les tubes scellés (V = volume du mélange de gaz corrigé, v = volume de l'hydrogène) est le suivant : 75.88 à 350°, 88.8 à 440°, 90.80 à 490°, 92.15 à 530°, 92.8 à 600°.

HCl + Ag. — Cette attaque commence vers 400°; quand l'équilibre est atteint on trouve que ρ est égal à : 94.1 à 490°, 92.95 à 530°, 92.80, à 600°. Donc, pour toutes les températures inférieures à 600° la limite des deux réactions inverses est bien différente suivant le système d'où l'on part. Au delà de 600°, les limites sont les mêmes quel que soit le système considéré. Si on porte en abscisses les températures et en ordonnées les proportions centésimales de HCl formé, les deux courbes limitent une région du plan dite région *des faux équilibres* (Duhem).

G. ANDRÉ.

Sur l'explosion du chlorate de potasse; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 926; 4.12.99). — M. Berthelot montre quelles précautions il faut prendre pour que la décomposition exothermique

chlorate de potasse prene un caractère explosif. Il suffit de placer ce dernier brusquement dans une enceinte portée à l'avance et maintenue à une température beaucoup plus élevée que celle de la décomposition commençante. C'est ce que l'on peut réaliser en introduisant au centre d'un tube de verre porté au rouge une baguette de verre à l'extrémité de laquelle on a accumulé quelques décigrammes de sel solidifié. Au bout de quelques instants, celui-ci fond et tombant sans se refroidir sur le verre rouge, il produit une petite explosion, avec un bruit net, brusque, quoique un peu allongé, à la façon de celui d'une poudre lente. Cette expérience rappelle celles que l'auteur a faites sur l'acide picrique fondu; elle explique les dégâts considérables dus à une explosion récente de chlorate de potasse dans une fabrique anglaise. DELÉPINE.

Dissociation par l'eau de l'iodomercurate d'ammoniaque et de l'iodomercurate de potasse; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 129, p. 959, 4.12.99). — $\text{HgI}^2 \cdot \text{AzH}^4\text{I} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — La décomposition complète de ce sel se produit quand on verse de l'eau en excès sur les cristaux. Il se dépose HgI^2 rouge; la liqueur surnageante représente une solution saturée de HgI^2 dans AzH^4I . La décomposition limitée a lieu si on verse, par ex., 15 gr. d'eau sur 25 gr. de cristaux. Il se dépose HgI^2 mêlé de cristaux d'iodomercurate inaltéré: il se produit un équilibre et la composition du liquide demeure constante quand on fait varier les quantités d'eau ajoutées, aussi longtemps qu'il reste des cristaux d'iodomercurate non décomposés. Le liquide surnageant laisse déposer des cristaux d'iodomercurate par le moindre refroidissement; donc, au moment de l'équilibre, ce liquide constitue une solution saturée d'iodomercurate dans AzH^4I provenant de la dissociation.

$\text{HgI}^2 \cdot \text{KI} \cdot 1,5\text{H}^2\text{O}$. — L'action de l'eau sur ce sel donne lieu aux mêmes remarques que plus haut.

La décomposition de ces deux sels par l'eau en faible quantité est donc limitée et réversible; elle obéit aux lois de la dissociation des sels par l'eau. Quand l'état d'équilibre est atteint, la liqueur contient une quantité de AzH^4I (ou de KI) libre, constante pour une temp. donnée.

G. ANDRÉ.

Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carboxyferrocyanhydrique comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique; J. A. MULLER (*C. R.*, t. 129, p. 262; 4.12.99). —

La neutralisation par quarts de l'ac. ferrocyanhydrique fournit sur 1 moléc.-gramme vers 18°,6 : 14,15, 13,86, 14,7 14,10;

total 56^{Cal},18 (55^{Cal},50 Joannis). La moyenne de la chaleur de neutralisation de l'ac. carbonylferrocyanhydrique, effectuée soit par tiers, soit totalement, donne +42^{Cal},42 avec KOH, et +42^{Cal},29 avec BaO. Ce dernier acide est donc un acide fort au même titre que l'ac. ferrocyanhydrique, la neutralisation de ces acides par les bases fortes dégageant 14^{Cal} par atome-gramme d'hydrogène neutralisé. La substitution dans la molécule de H⁴Fe(CAz)⁶ d'un groupe CAzH divalent par CO pour former H³FeCO(CAz)⁵ n'a pas d'influence sensible sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent dans la molécule d'ac. carbonylferrocyanhydrique formé.

G. ANDRÉ.

Sur de nouvelles combinaisons de l'anhydride phosphorique avec le benzène; H. GIRAN (*C. R.*, t. 129, p. 964; 4.12.99).— L'auteur a décrit antérieurement (*C. R.*, t. 126, p. 592, 98) la préparation de l'acide benzène-tétradimétaphosphorique qu'il n'avait pu isoler encore, mais dont il avait préparé le sel de baryum. Le corps rouge brique obtenu dans l'action de P²O⁵ sur C⁶H⁶ est très déliquescent et se dissocie rapidement à l'air libre. On peut le débarrasser de l'excès de benzène qu'il contient en le mettant dans un large tube de verre entre deux couches de kaolin bien sec. La poudre rouge ainsi obtenue répond à la formule d'un *acide benzène-monodimétaphosphorique* C⁶H⁵-P²O⁵H. Le sel de baryum dont il s'agit plus haut ne correspond donc pas à cet acide; on peut admettre que celui-ci, lequel se dissocie rapidement à l'air, se dissocie aussi dans sa solution alcoolique en donnant C⁶H⁶ et de l'*acide benzène-tétradimétaphosphorique* C⁶H²=(P²O⁵H)⁴.— L'auteur a préparé le sel ammoniacal de l'acide C⁶H⁵-P²O⁵H; il n'a pu isoler les sels de sodium et de potassium.

Le mélange de C⁶H⁶ et de P²O⁵ étant chauffé pendant plusieurs heures à 200-210° fournit un corps jaune, très déliquescent, possédant des propriétés analogues à celles de l'acide C⁶H⁵-P²O⁵H. L'analyse montre que ce corps résulte de l'union C⁶H⁶+3P²O⁵; c'est donc l'*acide benzène-tridimétaphosphorique*, dont l'auteur a préparé le sel ammoniacal.

Le toluène, le xylène, l'anthracène et autres carbures analogues s'unissent aussi à P²O⁵; leur étude est actuellement poursuivie.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JANVIER 1900

Présidence de MM. HANRIOT et MEUNIER.

M. HANRIOT, en ouvrant la séance, remercie les membres de la Société de lui avoir facilité sa tâche de président, en assistant en grand nombre aux séances et en donnant au Bulletin beaucoup de communications. Il remercie également les conférenciers, MM. Wyrtzoff et Verneuil. Il rappelle qu'une commission, choisie en partie dans le sein du Conseil, a élaboré de nouveaux statuts qui seront prochainement soumis à son approbation.

Le Conseil s'est préoccupé aussi des moyens propres à recevoir dignement les savants étrangers qui vont, cette année, affluer à Paris.

Il aurait voulu pouvoir souhaiter la bienvenue au nouveau président; malheureusement son état de santé ne le lui permet pas; il fait des vœux, au nom de la Société, pour qu'il se rétablisse promptement et il ajoute que la Société aura, pour présider ses réunions, quatre vice-présidents aussi remarquables que dévoués.

M. MEUNIER remercie M. Hanriot de tout ce qu'il a fait pour la Société. Il rappelle qu'ancien secrétaire général, M. Hanriot était mieux que quiconque à même de connaître les rouages de la Société, que son passage à la présidence restera marqué par des réformes utiles et que, du reste, il pourra continuer son œuvre puisque la Société l'a nommé membre du Conseil.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. MARTIN (Adolphe), pharmacien, rue Daru;

M. HAUDEPIN (Eugène), 14, rue du Marché, à Malakoff (Seine).

Est nommé membre non résident :

M. GRAILLOT, ingénieur, à Montceau-les-Mines.

Est proposé pour être membre non résident :

M. le Dr José UBEDA, pharmacien du corps de santé militaire
Claudio Coello, 60, Moderno, à Madrid (Espagne).

Le Congrès des Sociétés savantes s'ouvrira le 5 juin à 2 heures précises à la Sorbonne. Les membres de la Société chimique désirent y prendre part sont priés de se faire inscrire au Secrétaire.

Le XIII^e congrès international de médecine s'ouvrira à Paris le 2 août et durera jusqu'au 9 du même mois. Les membres de la Société chimique qui désirent y prendre part sont sûrs d'y recevoir le meilleur accueil.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie;

Chemische Revue über die Fett und Harz-Industrie, publié sous la direction de M. le Dr Rob. Henriques, n^{os} 1 et 2.

M. AUGER dépose un pli cacheté;

M. BOUDOUARD présente la traduction de l'ouvrage de M. Art H. Hiorins sur les alliages métalliques. Il y a ajouté un appendice sur les recherches se rapportant aux alliages faites depuis l'an 1890.

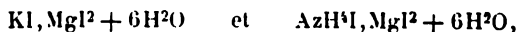
L'ouvrage est précédé d'une préface de M. Le Chatelier.

M. GAUTIER présente à la Société un absorbeur laveur de gaz

M. RIBAN communique à la Société trois notes de M. de Schulz, professeur à l'Université d'Helsingfors.

La première est relative à un nouveau mode de préparation l'oxychlorure de bisinuth BiOCl et à l'obtention de nouveaux composés l'oxybromure et l'oxyiodure de bismuth BiOBr et BiOI .

La seconde traite de la production de carnalites iodées de potassium et d'ammonium :



analogues aux carnalites bromées déjà décrites par M. de Schulz.

La troisième, enfin, a pour objet la production de vanadin chlorés et bromés de cadmium



analogues par leur constitution aux apatites et arsénio-apatites de cadmium du même auteur.

M. Riban a reçu ces trois notes le 12 décembre 1899 et les a fait inscrire à l'ordre du jour de la séance du 22 du même mois, où la communication n'a pu être faite par suite de circonstances indépendantes de sa volonté. Elle a dû être renvoyée à la séance de ce jour, 26 janvier 1900. Ceci dit pour réserver les droits de M. de Schulten à la priorité, dans le cas où des travaux analogues auraient paru dans cet intervalle de temps.

M. GUICHARD présente les recherches qu'il a effectuées sur les sulfures de molybdène et qui l'ont amené à isoler un nouveau sulfure de molybdène cristallisé: le sesquisulfure, correspondant au sesquioxyde.

M. POISSOT regrette que les déterminations cryoscopiques sur le rhamnose et l'acide rhamnitrionique n'aient pas été poursuivies à des concentrations plus faibles que 1 0/0 et plus fortes que 7 0/0, car il y a là un cas remarquable de variation du coefficient d'abaissement moléculaire.

Il conclut que, dans les travaux de chimie, il est insuffisant de ne faire ou de ne donner qu'une seule détermination pour fixer le poids moléculaire.

M. TAKRET répond que lui et son fils n'ont pas dit autre chose dans le dernier paragraphe de leur mémoire, après avoir donné non pas une seule détermination, mais cinq: « Ces résultats montrent nettement que l'abaissement moléculaire pour le rhamnose et l'acide rhamnitrionique diminue fortement avec la dilution; d'où la nécessité, que l'on connaît déjà, de faire plusieurs expériences cryoscopiques pour la détermination du poids moléculaire de certains corps, une seule observation avec une solution trop concentrée pouvant conduire à un poids moléculaire trop faible. »

C'est parce que la solution de rhamninose à 1 0/0 a donné l'abaissement de congélation extrêmement faible de 0°,04 qu'il a été jugé prudent de s'en tenir là.

M. SIMON rappelle que Limpricht a signalé en 1873, dans les produits de distillation de l'acide mucique, un nouvel acide, l'acide isopyromucique, qui accompagne l'acide pyromucique dont il est l'isomère et dont il se distingue par un certain nombre de caractères.

M. Simon indique un procédé de préparation de cet acide assez avantageux pour permettre d'entamer son étude systématique.

Poursuivant ses recherches sur les aloïnes, M. LÉGER en utilisant un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique, a retiré de l'aloès du Cap la capaloïne entrevue par Th. et H. Smith, préparé ensuite par Treumann, puis par Tschirch. Il a reconnu que ce produit renferme au moins deux aloïnes : la première paraissant identique au corps qu'il décrit sous le nom de barbaloïne [*Bul. Soc. Chim.* (3), t. 21, p. 668], fournissant un dérivé chloré cristallisable de l'alcool en prismes courts et un dérivé bromé très soluble dans l'alcool froid, la deuxième caractérisée par son dérivé chloré cristallisable de l'alcool en longues aiguilles jaunes. L'aloès du Cap renferme environ 6 0/0 du mélange de ces deux aloïnes, dont M. Léger continue l'étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

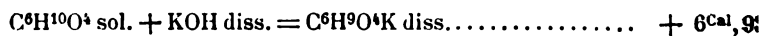
N° 23. — Etude thermique de l'acide adipique normal; par M. G. MASSOL.

Pour terminer mes recherches sur les acides normaux de la série oxalique (C^2 à C^{10}), je viens de déterminer les chaleurs de neutralisation et de formation des sels de potasse de l'acide adipique normal de synthèse.

Cet acide préparé et purifié avec soin fond à $146^{\circ},5$ (Arppe indique 148° et Bromcïs : 145°). Il est anhydre et l'essai acidimétrique à la phénolphtaléine a donné 100,2 0/0.

L'acide est trop peu soluble dans l'eau (1 0/0 à 15°) pour qu'il ait été possible de déterminer sa chaleur de dissolution.

Chaleur de neutralisation. — La dissolution de 1 molécule d'acide adipique ($pm = 146$ gr.) dans une solution de potasse (1 mol. dans 4 litres) s'effectue assez rapidement à la température ordinaire et produit un dégagement de chaleur assez considérable :



Ce nombre représente la chaleur de neutralisation du sel acide diminuée de la chaleur de dissolution de l'acide solide.

L'addition d'une deuxième molécule de potasse au sel acide donne le sel neutre :



La chaleur de neutralisation totale représentant la formation du sel neutre est $+ 20^{\text{cal}}, 34$.

Adipate neutre de potasse. — La dissolution neutre à la phtaléine et au tournesol a donné par évaporation et dessiccation à 100° le sel neutre anhydre. — Ce sel se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur : 1 molécule = 222 gr. dans 8 litres, dégage $+ 2^{\text{cal}}, 67$.

La chaleur de formation de l'adipate neutre solide calculée d'après les données ci-dessus est la suivante :



Ce nombre très élevé montre que l'acide adipique est un acide énergique entièrement comparable à ses homologues les acides succinique, glutarique et subérique qui dégagent dans les mêmes conditions $+ 46^{\text{cal}}, 50$, $+ 44^{\text{cal}}, 23$ et $+ 44^{\text{cal}}, 76$.

N° 24. — Observations générales à propos des émétiques; par M. L. PRUNIER.

Une thèse récemment soutenue à l'Ecole de pharmacie et consacrée à l'étude des émétiques (1) par M. Baudran me conduit à l'accompagner de quelques considérations destinées à en dégager la signification.

Ces considérations d'ordre général ne figurent pas dans le mémoire de M. Baudran qui traite spécialement le côté expérimental de la question que nous n'avons pas dès lors à envisager ici, mais c'est le moment maintenant de développer un peu le côté théorique.

Le travail de M. Baudran rentre, en effet, dans un ensemble de recherches poursuivies depuis longtemps au même laboratoire et qui, dès maintenant, permettent d'envisager à un point de vue général plusieurs questions, se rattachant au groupe des émétiques, que nous nous proposons de passer successivement en revue.

Aujourd'hui nous ne viserons que le groupe des émétiques tel qu'il ressort des faits récemment acquis.

Il convient de remarquer tout d'abord que les faits qui viennent

(1) G. BAUDRAN, *Ann. Chim. Phys.*, Janvier 1900.

d'être publiés se relie de la manière la plus directe à la théorie du groupe des émétiques telle que l'a formulée M. Jungfleisch. Ils lui apportent, à cet égard, une confirmation nouvelle par un notable développement expérimental, qui permet d'établir diverses catégories dans les composés que l'on peut considérer comme des émétiques, en se bornant pour commencer à ceux qui ont comme premier générateur l'acide tartrique.

Rappelons d'abord la donnée fondamentale. Les émétiques tels qu'ils résultent des expériences de M. Baudran sont des dérivés du tartrate acide de potassium qui conservent une fonction acide libre et aussi une fonction alcoolique secondaire, la seconde fonction alcoolique secondaire étant occupée par un oxyde hydraté peu stable.

On connaît l'émétique ordinaire ou d'antimoine. Il est préparé à l'ébullition.

M. Baudran opère autrement; il dissout à froid l'oxyde d'antimoine (récemment précipité à froid) dans l'acide tartrique et comme, dans ces conditions, les fonctions alcooliques seules entrent en réaction, les deux fonctions acides demeurant libres, il obtient, suivant la proportion d'oxyde employé

I $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOSbO}-\text{CO}^2\text{H}$ (acide monoantimonieux).

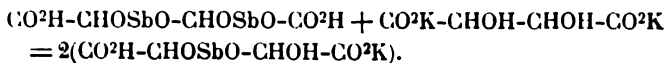
II $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOSbO}-\text{CHOSbO}-\text{CO}^2\text{H}$ (acide diantimonieux).

Ces deux dérivés peuvent cristalliser.

Le second a été obtenu déjà par Berzelius qui le considérait comme un tartrate neutre d'antimoine.

1° Avec le premier, en saturant par la potasse l'une des deux fonctions acides, on obtient une cristallisation très nette d'un corps qui présente toutes les réactions de l'émétique, et qu'il convient désormais de prendre comme type du groupe en raison de son mode de génération et aussi de l'invariabilité de ses propriétés physiques.

2° Avec l'acide diantimonieux, on arrive au même émétique type, en mélangeant deux solutions contenant, l'une une molécule d'acide diantimonieux, l'autre, une molécule de tartrate neutre de potassium. Par double échange, il se produit une cristallisation de l'émétique type



L'insolubilité relative de l'émétique paraît ici contribuer pour beaucoup à cette formation curieuse.

La place de la fonction alcoolique demeurée libre par rapport à la fonction acide, également libre, reste toujours indéterminée jusqu'à nouvel ordre.

A cet émétique antimonieux se rattachent directement les émétiques d'arsenic et de bismuth, préparés dans des conditions toutes semblables. Le dernier était inconnu.

Dans ces corps les caractères analytiques de l'antimoine, de l'arsenic et du bismuth sont masqués. — Ils réapparaissent quand on attaque la molécule au moyen d'un acide minéral (sulfurique, chlorhydrique). La grandeur moléculaire sera très prochainement déterminée.

Quant aux pouvoirs rotatoires, dont l'étude n'est encore qu'ébauchée, il est permis de noter toutefois que l'oxyde d'antimoine élève considérablement le pouvoir dextrogyre de l'acide tartrique, la potasse ayant très peu d'influence.

A ce même point de vue, l'acide arsénieux est beaucoup moins puissant que l'oxyde d'antimoine.

Le bismuth offre des propriétés intermédiaires.

De ce premier groupe de faits, on voit se dégager la notion de l'émétique type, distinct de l'émétique ordinaire par ses propriétés physiques invariables, en même temps que la série se complète jusqu'au bismuth dont le véritable émétique était inconnu.

On peut désormais envisager avec précision la formation de ces émétiques typiques jouissant de propriétés invariables au point de vue physique et de caractères chimiques distincts et définis.

La connaissance des propriétés de l'émétique ordinaire, et aussi de la crème de tartre, se trouve ainsi complétée, notamment en ce qui concerne le rôle de certaines impuretés, telles que l'oxyde de fer et l'alumine.

Mais ici nous anticipons sur un chapitre différent, car ce n'est pas seulement avec les oxydes d'antimoine, d'arsenic ou de bismuth qu'on peut obtenir des dérivés tartriques de cette espèce : l'acide borique, les sesquioxides hydratés ont également fourni des produits cristallisés et définis du même ordre.

Nous y reviendrons très prochainement.

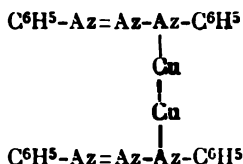
N° 25. — Sur un sel cuivreux du diazoamidobenzène; par MM. L. MEUNIER et A. RIGOT.

En étudiant la réaction de Gattermann sur un sel d'aniline diazoté en solution neutre, nous avons été conduits à isoler un composé

organo-métallique du cuivre dont on peut facilement effectuer la préparation, en opérant de la manière suivante :

A une solution très concentrée de diazoamidobenzène dans l'alcool, on ajoute de la poudre de cuivre fraîchement préparée et agite la masse à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 12 heures environ. On obtient ainsi un précipité jaune brun qui est lavé à l'alcool pour éliminer le diazoamidé non combiné.

Le résidu, qui contient de la poudre de cuivre en excès, est épuisé au benzène bouillant qui dissout l'organo-métallique. La solution benzénique évaporée laisse un résidu formé d'aiguilles qui purifiées par plusieurs cristallisations dans le benzène bouillant, présentent sous forme de petits cristaux feutrés, de couleur jaune orange, qui peuvent être séchés sur le plâtre ou à l'étuve à 50°. Nous avons été conduits à attribuer à ce composé la formule :



Les raisons qui nous ont conduit à adopter cette constitution sont les suivantes :

1° La solution benzénique de ce composé, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, nous a fourni un précipité noir de sulfure de cuivre Cu_2S , tandis que la solution, filtrée et évaporée lentement laissait déposer du diazoamidobenzène fondant à 98°;

2° L'acide acétique et l'acide chlorhydrique étendus décomposent ce corps avec dégagement de l'azote diazoïque. Nous avons mesuré l'azote produit par cette décomposition et nous avons trouvé qu'il correspondait bien aux deux tiers de l'azote total ;

3° L'analyse nous a d'ailleurs fourni les résultats suivants :

	Théorie pour $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Az}_3\text{Cu}_2$	Trouvé.	
		1 ^{re} série.	2 ^e série.
Carbone	55.7	55.5	55.4
Hydrogène	3.84	3.91	3.95
Azote	16.2	16.13	16.3
Cuivre	24.3	23.7	23.63
Azote diazoïque	10.8	11.2	"

Les dosages de cuivre ont été effectués de la manière suivante :

1 décigramme environ de substance ont été traités par l'acide acétique et chauffés vers 60° jusqu'à complète dissolution. La solution verte ainsi obtenue a été électrolysée à froid après addition de quelques gouttes d'eau pour faciliter la décomposition. Pendant le passage du courant, la liqueur noircit, goudronne légèrement et le cuivre qui se dépose à la cathode est partiellement oxydé. On augmente graduellement l'intensité du courant au fur et à mesure que l'opération s'avance. Lorsqu'elle est terminée, on lave sans interruption de courant à l'eau sulfurique, puis on renverse le courant. Le cuivre qui se dépose sur l'autre électrode se présente sous forme d'un dépôt parfait qui est lavé et pesé comme d'habitude.

Nous avons également dosé le cuivre à l'état de sulfure cuivreux par précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré dans la solution benzénique. Le précipité, pesé et calciné à nouveau en présence du soufre, a donné un poids constant un peu supérieur, cependant, au poids théorique. Nous avons trouvé, en effet, 25.7 et 25.3 0/0, tandis que la théorie indique 24.3.

Le sel cuivreux du diazomiadobenzène est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne. Il est un peu soluble en jaune dans le benzène surtout à chaud. Il se décompose vers 270°.

L'acide nitrique ordinaire le décompose avec explosion et incandescence.

Nous avons recherché si la poudre de cuivre réagissait également sur les composés diazoamidés substitués dans les noyaux. Nos essais ont porté sur le diazoamidobenzène diparadisulfonate de sodium et sur le paradinitrodiazoamidobenzène.

Le premier, préparé par l'action de l'acide parasulfanilique sur son diazoïque en milieu alcalinisé par le carbonate de soude et en présence d'acétate de soude, réagit sur la poudre de cuivre en donnant immédiatement un précipité rouge brun. Ce précipité, purifié par dissolution dans l'eau et évaporation, donne une poudre amorphe, soluble dans l'eau en jaune orangé. La solution dans l'eau précipite, par l'hydrogène sulfuré, du sulfure cuivreux.

Elle est décomposée par l'acide acétique étendu et à froid.

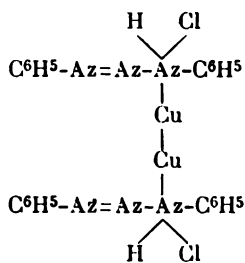
Le paradinitrodiazoamidobenzène, préparé suivant la méthode de Meldola et Streatfield (1), en dissolution dans l'alcool, réagit également sur la poudre de cuivre, la liqueur se décolore et il se dépose un précipité autour de la poudre de cuivre. N'ayant pu trouver un dissolvant de ce précipité, nous n'avons pu obtenir ce corps à l'état

1 MELDOLA et STREATFIELD, *Chem. Soc.*, 1887, p. 434.

pur, débarrassé de la poudre de cuivre en excès. Il aurait été intéressant de le comparer à celui obtenu par Meldola et Streatfield par l'action du sulfate de cuivre en solution dans l'ammoniaque alcoolique sur le paradinitrodiazoamidobenzène, lequel sel était un sel cuivrique du diazoamidé.

Action de l'acide chlorhydrique sur le sel cuivreux du diazoamidobenzène.

Si on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec sur le composé cuivreux en solution dans le benzène, on obtient immédiatement la formation d'un précipité blanc jaunâtre, sans dégagement d'azote et la solution est décolorée; si on recueille rapidement ce précipité sur un filtre, qu'on le lave à l'éther, on obtient une poudre amorphe jaune clair soluble dans l'eau. Cette solution dans l'eau précipite du sulfure cuivreux par l'action de l'hydrogène sulfuré et donne un précipité de chlorure d'argent par l'azotate d'argent. La combinaison chlorhydrique, préparée comme nous l'avons indiqué, est d'ailleurs fort instable; elle se décompose facilement avec dégagement d'azote et formation de chlorure cuivreux sous diverses influences. Nous croyons devoir attribuer à cette combinaison la formule :



formule curieuse en ce sens que le radical amidogène serait acide vis-à-vis du cuivre et basique vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

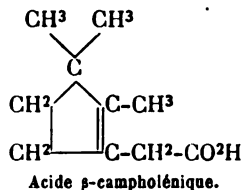
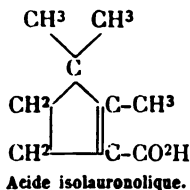
L'instabilité de ce produit nous a empêché d'y doser l'acide chlorhydrique.

Nous nous proposons, d'ailleurs, dans une prochaine publication, d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur le diazoamidobenzène, en solution benzénique, ainsi que quelques synthèses réalisées à l'aide du sel cuivreux du diazoamidobenzène.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée
de l'Institut de chimie de Lyon.)

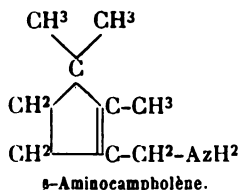
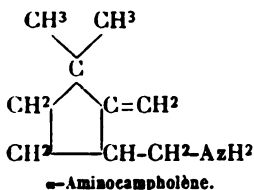
№ 26. — Sur quelques amines renfermant le noyau du camphre ;
par **M. G. BLANC.**

Les idées théoriques que nous avons, à différentes reprises, exposées dans le Bulletin (1), à propos de la constitution de l'acide camphorique, nous conduisent à relier, d'une manière très simple, les constitutions des acides isolauronolique et β -campholénique :



La constitution de l'acide isolauronolique ne fait, aujourd'hui, plus l'ombre d'un doute; quant à la structure donnée ici à l'acide β -campholénique, elle est un peu moins certaine, quoique restant infiniment supérieure à toutes les formules proposées jusqu'ici.

Il était donc du plus haut intérêt de réaliser le passage de l'un de ces acides à l'autre et vice versa. Or, nous avons montré, M. E. E. Blaise et moi (2), que les α et β -campholénamides, traitées par l'hypobromite de soude (réaction d'Hofmann), fournissent respectivement deux bases que nous avons appelées α et β -aminocampholènes :



En particulier, si nos vues sont exactes, le β -aminocampholène doit être identique à la base qui provient de la réduction partielle du nitrile isolauronolique. Malheureusement, ainsi qu'il sera montré plus loin, cette réduction conduit directement à la base saturée $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{Az}$ et d'autre part, le β -aminocampholène a, au contraire, résisté jusqu'ici à toutes les tentatives de réduction. La comparaison

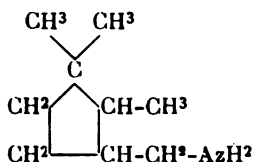
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 49, p. 277, 350 et 609.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 24, p. 973; *Comptes rendus*, t. 129, p. 106.

n'a pu, pour cette raison, être encore faite, mais nous espérons y arriver par une voie un peu différente. Il est, néanmoins, intéressant de constater que les faits qui ont été observés à propos des tentatives de réduction des α et β -aminocampholènes et du nitrile isolauronolique sont conformes à la théorie (1). Dans les premiers, la double liaison est respectivement située en $\beta\gamma$ et en $\gamma\delta$, elle doit donc être très difficile à hydrogéner; dans le second, par contre, elle est en $\alpha\beta$ et par conséquent facilement accessible à la fixation d'hydrogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Dihydro-isolauronamine*.



Le nitrile isolauronolique s'obtient commodément en grandes quantités, par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'amide isolauronolique et sa préparation a été décrite en détail (2). Pour opérer la réduction de ce nitrile, j'ai essayé l'action d'un grand nombre de réactifs [étain et acide chlorhydrique, zinc et acide acétique, réduction par le sodium et l'alliage plomb-sodium en milieu acide, etc... (3)] sans résultat appréciable. Le sodium, employé concurremment avec l'alcool bouillant, donne, au contraire, d'excellents résultats, et l'on obtient directement, avec un rendement presque quantitatif, la base saturée $\text{C}^9\text{H}^{19}\text{Az}$. L'opération doit être conduite comme suit : dans un ballon de 1 litre de capacité pouvant être chauffé au B.-M. et muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 50 grammes de nitrile pur et une petite quantité (50 gr. environ) d'alcool absolu. On ajoute, en une fois, 10 grammes de sodium après avoir porté à l'ébullition l'eau du B.-M. Il se déclare une vive réaction que l'on entretient en versant un peu d'alcool de temps à autre par le réfrigérant. Quand le sodium a disparu, on en rajoute une nouvelle quantité (15 à 20 gr.), puis de l'alcool, etc..., jusqu'à concurrence d'environ 100 grammes de sodium.

(1) Voyez le récent mémoire de J. Thiele (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 306, p. 87).

(2) Thèse de Paris, p. 69; *Ann. Chim. Phys.*, octobre 1899.

(3) Diverses tentatives sont, en ce moment, effectuées dans le but d'obtenir la base non saturée $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{Az}$.

On laisse alors refroidir le contenu du ballon et on y ajoute avec précaution d'abord un peu d'eau, puis la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique étendu. On distille alors l'alcool dans le vide et on épuise le résidu à l'éther pour enlever les produits neutres (nitrile non réduit et une petite quantité d'amide qui provient d'une hydratation partielle de ce dernier). On additionne alors la solution d'un excès de potasse solide. Il monte une huile que l'on extrait à l'éther et, après séchage sur la potasse solide et distillation de l'éther, il reste la base presque pure bouillant à 184-186°. Le rendement est sensiblement théorique. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 76.71; H, 13.51 — calculé pour $C^8H^{15}Az$: C, 76.59; H, 13.17. L'amine ainsi obtenue, pour laquelle je propose le nom de *dihydro-isolauronamine* jusqu'à ce que son identité avec le dihydroaminocampholène ait été clairement établie, est un liquide incolore, mobile, d'une odeur vireuse désagréable. Elle est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans les dissolutions concentrées de ses propres sels. Eb. à 185°; H = 760 mm.; $D_{15} = 0.8619$. Elle donne des sels bien définis et attire l'acide carbonique de l'air en donnant un carbonate qui est gommeux. Enfin, elle donne la réaction des carbylamines et s'unit avec violence à l'iodure de méthyle.

Sels de la dihydro-isolauronamine.

Chlorhydrate $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.ClH$. — Lamelles nacrées assez solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans l'éther et l'acide chlorhydrique concentré. Fond vers 265° en se décomposant. Il cristallise anhydre (Cl. trouvé, 19.83; calculé, 20.00).

Chloroplatinate $(C^8H^{15}CH^3.AzH^3.ClH)^2PtCl^4$. — Poudre cristalline jaune clair insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique. Pt. trouvé, 28.41; calculé, 28.17).

Chloraurate $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.ClH.AuCl^3$. — Ce corps, que l'on obtient directement, cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en belles aiguilles d'un jaune vif f. à 203-205° avec décomposition. Au. trouvé, 40.20; calculé, 40.55).

Ce chloraurate se dissout assez facilement dans l'eau tiède, mais si on porte la solution à l'ébullition, il se dépose une poudre jaune chamois, insoluble dans l'eau et répondant à la formule $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.AuCl^3$ (Au. trouvé, 43.91; calculé, 44.25).

C'est le *chloraurate modifié* dont on connaît les analogues dans la série pyridique, Il régénère le chloraurate normal par traitement à l'acide chlorhydrique.

Azotate $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.AzO^3H$. — Petites lamelles nacrées,

très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'acide azotique étendu, f. vers 179° avec décomposition. Il cristallise anhydre.

Azotite $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.AzO^3.H$. — Lorsque l'on mélange à froid des solutions neutres et concentrées d'azotite de potassium et de chlorhydrate d'amine, il se produit immédiatement un trouble, puis, aussitôt après, une prise en masse due à la formation d'aiguilles très fines. Ces aiguilles, rapidement essorées et lavées à l'éther, constituent l'azotite de la dihydro-isolaurenamine. C'est un sel blanc, très soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse est très stable, même à chaud, si elle est bien neutre.

Mais, si, dans ces conditions, on ajoute une trace d'un acide quelconque, il se manifeste un violent dégagement d'azote et il monte une huile légèrement colorée en jaune, d'une odeur camphrée excessivement pénétrante, bouillant entre 130 et 210° et dont l'étude est en cours.

Sulfate neutre $C^8H^{15}CH^3.AzH^3)2SO^4H^2$. — Grandes écailles blanches, très solubles dans l'eau et l'alcool, anhydres et fondant vers 249° en se décomposant (SO^4H^2 . trouvé, 25.41; calculé, 25.78).

Oxalate neutre $(C^8H^{15}CH^3.AzH^3)2.(CO^2H)^2$. — Fines aiguilles blanches, anhydres peu solubles, dans l'eau et l'alcool étendu, fusibles avec décomposition vers 243° (Az. trouvé, 7.87; calculé, 7.52).

Picrate $C^8H^{15}CH^3.AzH^3.C^6H^3.(AzO^3)3OH$. — Belles lamelles jaune d'or, insolubles dans l'eau, fondant à 215° avec décomposition.

Dérivé benzoylé $C^8H^{15}CH^3.AzH.COC^6H^5$. — On le prépare commodément par la méthode de Schotten-Baumann. Il constitue de grands prismes striés, très solubles dans tous les solvants organiques et fondant à 51° (Az. trouvé, 5.88; calculé, 5.71).

Le **dérivé acétylé** $C^8H^{15}CH^3.AzH.COCH^3$ et l'**uréthane** $C^8H^{15}CH^3.AzH.CO^2C^2H^5$ sont des liquides très visqueux, incristallisables.

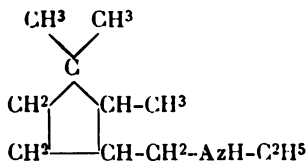
Urée $CO < \begin{smallmatrix} AzH^3 \\ AzH.CH^3.C^8H^{15} \end{smallmatrix}$ — On la prépare en chauffant au B.-M. des solutions de cyanate de potassium et de sulfate de dihydro-isolaurenamine (poids égaux de chaque sel). On évapore à sec et on reprend par le benzène chaud qui dissout l'urée formée. Elle constitue de belles aiguilles f. à 102° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, l'alcool, un peu moins solubles dans le benzène, très peu solubles dans l'éther de pétrole. L'analyse a donné, trouvé, C, 65.23; H, 10.86 — calculé, C, 65.43; H, 10.71.

Oxamide ($\text{CO-AzHCH}^2.\text{C}^2\text{H}^{15}$) $_2$. — On l'obtient en mélangeant les quantités théoriques d'oxalate d'éthyle (1 gr.) et de base (2 gr.) diluée dans un peu d'alcool absolu. La réaction est immédiate. On évapore l'alcool et on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'alcool absolu et d'éther de pétrole, ou dans l'alcool étendu. Cette oxamide est susceptible de cristalliser en belles tables transparentes fusibles à 133-134°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole. L'analyse a donné, trouvé, C, 71.81; H, 10.84 — calculé, C, 71.40; H, 10.71.

Dérivés de substitution de la dihydro-isolaurenamine.

La dihydro-isolaurenamine, base primaire, réagit facilement avec les iodures alcooliques pour donner les iodhydrates des bases substituées. Avec l'iodure de méthyle, la réaction est trop violente pour être utilisée. Elle est beaucoup plus maniable quand on fait usage de l'iodure d'éthyle, et, dans ce cas même en opérant avec un fort excès d'iodure, on n'obtient guère que l'iodhydrate de la base secondaire. La base tertiaire ne se forme qu'en très petite quantité. La séparation des deux bases et de la base primaire non entrée en réaction se fait aisément comme on va le voir.

II. — *Ethyldihydro-isolaurenamine.*



On mélange dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant

33 gr. de base primaire.

50 gr. d'iodure d'éthyle (un fort excès).

50 gr. d'alcool absolu.

On chauffe légèrement pour amorcer la réaction ; quand elle est commencée, on retire le feu et elle se continue doucement. On chauffe ensuite pendant deux heures à reflux. Le produit est additionné d'eau, puis on entraîne à la vapeur l'alcool et l'excès d'iodure d'éthyle. Dans le liquide refroidi, on verse un excès d'une solution concentrée de potasse ; il monte une huile qu'on extrait à l'éther. Après séchage sur la potasse fondue et distillation de l'éther, on fractionne le résidu. La presque totalité passe aux envi-

rons de 205° et constitue la base secondaire presque pure mélangée d'une trace des bases primaire et tertiaire.

Pour avoir l'éthyldihydro-isolauronamine rigoureusement pure, il faut partir du dérivé nitrosé qui sera décrit plus loin.

L'éthyldihydro-isolauronamine est un liquide incolore, mobile d'une odeur de poisson très désagréable. $D_{15} = 0,8417$; Eb. à 205° à la pression ordinaire.

Elle est un peu soluble dans l'eau, miscible à tous les solvants organiques. Elle n'est pas soluble dans les dissolutions de ses propres sels comme la base primaire. L'analyse a donné, trouvé : C, 78,22; H, 13,63. — Calculé pour $C^{18}H^{25}CH^2.AzHC^3H^5$: C, 78,10; H, 13,60.

J'ai préparé avec cette base secondaire quelques dérivés que je décris maintenant :

Dérivé nitrosé $C^8H^{15}.CH^2.Az\begin{smallmatrix} AzO \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}$. — On l'obtient dans la préparation de la base secondaire pure et pour cela on traite le produit brut de la distillation du mélange des bases par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu. Cette solution des chlorhydrates est traitée, légèrement acide (c'est une condition indispensable) par une solution de nitrite de potassium (pour 30^{gr} de base on emploie 20^{gr} de nitrite de potassium); il se produit un léger trouble qui disparaît aussitôt. Si on chauffe légèrement alors au B.-M. on observe un faible dégagement d'azote (dû à la décomposition de l'azotite de la base primaire) en même temps qu'il monte une huile légèrement colorée en jaune verdâtre et douée principalement de l'odeur caractéristique que l'on observe dans la décomposition de l'azotite de cette dernière base. On continue à chauffer pendant quelques minutes, on laisse refroidir et on extrait la couche supérieure au moyen de l'éther. Quant à la couche inférieure, elle contient le chlorhydrate de la base tertiaire. On peut extraire cette dernière en traitant le liquide par la potasse. Le liquide éthéré obtenu dans cette opération contient le dérivé nitrosé de la base secondaire mélangé des produits de décomposition de l'azotite de la base primaire. Pour purifier ce dérivé nitrosé, on traite le produit brut par l'entraînement à la vapeur. Les impuretés passent d'abord et le dérivé nitrosé ensuite; celui-ci est ensuite séché dans le vide à une température de 50-60°.

Il constitue un liquide huileux, d'une couleur légèrement verdâtre, d'une faible odeur poivrée, insoluble dans l'eau. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui fournit un bon moyen de le purifier; $D_{11,3} = 0,9587$. L'analyse a donné : Trouvé

, 67.15; H, 11.08. — Calculé pour $C^8H^{15}-CH^2-Az \begin{smallmatrix} \swarrow AzO \\ \searrow C^2H^5 \end{smallmatrix}$: C, 66.66; H, 11.11.

La solution chlorhydrique de ce dérivé nitrosé se décompose ément quand on la chauffe au B.-M. Il se dégage des vapeurs reuses et le chlorhydrate de la base prend naissance. Il faut, du te, passer par ce moyen pour l'avoir tout à fait pur.

Chlorhydrate $C^8H^{15}CH^2.AzH.C^2H^5-ClH$. — Lamelles nacrées, ydres, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlor-rique étendu de son volume d'eau. Il ne fond pas sans décom-ition. (Cl., Trouvé, 17.03; Calculé, 17.27).

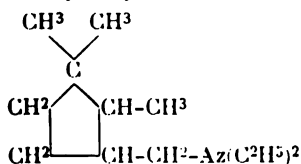
Chloroplatinate $(C^8H^{15}CH^2.AzH.C^2H^5ClH)^2PtCl^4$. — Belles a-les rouge orangé, un peu solubles dans l'eau froide, assez ibles dans l'eau bouillante. (Pt Trouvé, 25.34; Calculé, 25.67).

Azotite $C^8H^{15}CH^2.AzH.C^2H^5.AzO^2H$. — On l'obtient en mélan-nt des solutions très concentrées du chlorhydrate de la base ondaire et d'azotite de potassium. (Il faut un fort excès de ce nieri). Il se produit un trouble, puis une prise en masse due à la tallisation feutrée de l'azotite. Les cristaux sont essorés à la mpe, lavés avec une petite quantité d'eau glacée, puis redissous ns l'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose de longues uilles anhydres, fusibles à 161°. Cet azotite est très soluble dans au. La solution peut être portée à l'ébullition sans qu'il se mani-te de traces sensibles de décomposition; mais si on y ajoute e très petite quantité d'un acide quelconque, le dérivé nitrosé se rme immédiatement et monte à la surface du liquide sous forme uleuse.

Sulfate $(C^8H^{15}CH^2.AzH.C^2H^5)^2SO^4H^2$. — Il forme de petits cris-ux très solubles dans l'eau, l'alcool, déliquescents et fusibles à 24-125°. SO^4H^2 : Trouvé, 22.63; Calculé, 22.47).

Picrate $C^8H^{15}CH^2.AzH.C^2H^5.C^6H^3(AzO^2)^3OH$. — Tables rouge angé insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, f. à 112-114°. Ce picrate cristallise bien plus difficilement que le picrate e la base primaire.

III. — Diéthylldihydroisolaurenamine

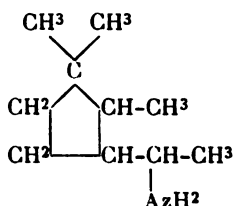


On a vu comment on pouvait extraire cette base des résidus de

la préparation de la précédente. On n'en obtient jamais qu'une très petite quantité. C'est un liquide incolore, assez mobile, d'une odeur très désagréable. Eb. vers 235°. L'analyse donne, Trouvé : C, 79.34 ; H, 13.65. — Calculé pour $C^8H^{15}CH^3.Az(C^2H^5)^2$. C, 79.18 ; H, 13.70.

Cette amine est très peu soluble dans l'eau, son *chlorhydrate* cristallise difficilement en petits prismes fusibles à 182-183°, extrêmement solubles dans l'eau et l'alcool. Son *chloroplatinate* est gommeux.

IV. — Homodihydroisolaurenamine



Cette base s'obtient par la réduction, au moyen du sodium et de l'alcool bouillant, de l'oxime de l'acétylisolauroène (1).

On conduit l'opération comme s'il s'agissait de préparer la dihydro-isolaurenamine. Le rendement en amine est théorique. Celle-ci constitue un liquide mobile, incolore, d'une odeur vireuse, désagréable. Elle est très peu soluble dans l'eau, miscible à tous les solvants organiques. C'est une base primaire qui se combine énergiquement à l'iode de méthyle et donne la réaction des carbylaminés. Eb. à 190° ; $D_{15} = 0,9558$. L'analyse a donné : Trouvé C, 77.70 ; H, 13.54 — Calculé pour $C^{10}H^{21}Az$: C, 77.41 ; H, 13.54.

Chlorhydrate $C^8H^{15}.CH.CH^3.CIH$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{AzH}^2$. — Ce sel est extrêmement

soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu du tiers de son volume d'eau. Il cristallise en petits prismes, f. vers 230° en se décomposant. Cl, Trouvé, 18.39 ; Calculé, Cl, 18.53.

Chloroplatinate $(C^8H^{15}CH-CH^3CIH)^2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{AzH}^2$. $PtCl^4$. — Poudre cristalline jaune orangé, insoluble dans l'eau et l'alcool. Pt, trouvé : 26.47 — calculé, 26.61.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 621 ; *Bull. Soc chim.* (3), t. 17, p. 730 ; *Ann. Chim. Phys.*, octobre 1899.

N° 27. — Méthode rapide pour le dosage de l'argile dans les terres ; par M. F. POQUILLON.

Ce procédé habituel de dosage est long ; en l'appliquant on ne peut doser l'argile en un laps de temps moindre de 8 à 10 jours.

La méthode que je propose permet de faire ce dosage en 2 ou 3 jours au maximum. En voici d'ailleurs la description. Elle est basée sur ce fait que si, au lieu de délayer la terre dans l'eau distillée, on la délaie dans une solution faible de chlorhydrate d'ammoniaque, l'argile est mise en suspension alors qu'elle est déjà dans un état de coagulation et permet ainsi au sable de se déposer presque immédiatement.

On met 10 gr. de terre dans une petite capsule en porcelaine et en la frottant avec l'index contre la paroi de la capsule on la délaie dans l'eau ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtention d'une bouillie claire contenant environ 25 cc. d'eau. On fait passer cette bouillie dans un vase à précipiter de 150 cc. environ et on y verse 100 à 120 cc. d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 1 gr. par litre. On agite avec une baguette de verre, on laisse déposer pendant 5 minutes et on décante le liquide dans un vase à précipiter de 1 litre. On verse sur le résidu 100 à 125 cc. de solution de chlorhydrate, on agite et après repos de 5 minutes, on décante le liquide dans le vase à précipiter de 1 litre. On recommence cette opération jusqu'à ce que le liquide de lavage soit limpide, ce qui exige environ 6 à 8 lavages pour les terres les plus argileuses. Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, lavé à l'eau distillée et séché : son poids donne le sable total.

Le liquide trouble contenu dans le vase de 1 litre est traité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin de décomposer le calcaire et d'achever la coagulation de l'argile. On laisse reposer jusqu'à ce que le liquide surnageant soit clair, ce qui demande environ 2 à 3 heures. L'argile déposée est recueillie sur un filtre pesé : on la lave à l'eau distillée, on sèche et pèse.

Cette méthode présente sur la première les avantages suivants :

1° Au lieu de faire deux lavages sur filtre, l'un pour enlever la chaux du calcaire, l'autre pour débarrasser l'argile du chlorhydrate d'ammoniaque, un seul lavage permet d'enlever tout à la fois la chaux et le chlorhydrate.

2° Au lieu d'obtenir l'argile en suspension dans 4 ou 5 litres d'eau elle se trouve dans 750 à 1000 cc. d'où une quantité de liquide à filtrer 5 ou 6 fois plus petite.

3° Au lieu de n'obtenir l'argile sur le filtre qu'au bout de 5 ou 6 jours, on l'obtient en 3 heures environ.

4° L'argile obtenue par ce procédé se lave plus rapidement que celle obtenue par l'ancienne méthode (je n'ai jamais mis plus d'une journée et demie pour effectuer ce lavage qui demande parfois 3 ou 4 jours dans l'ancien procédé).

Enfin les résultats obtenus par les deux méthodes, employées simultanément, sont absolument comparables comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Argile 0/00 de terre :

Dosée par l'anc. méthode..	206.0	60.2	198.0	218.0	122.0	129.3
Dosée par la nouv. méth. :	205.8	60.5	198.0	217.1	121.9	129.5

(Travail fait au laboratoire de l'usine Coignet et C^{ie}, à Lyon).

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

De l'acidimétrie; Henri IMBERT et A. ASTRUC (*C. R.*, t. 130, p. 35; 2.1.1900). — Les auteurs font usage de la phénolphtaléine qui permet d'accuser une acidité faible et une basicité forte, de l'hélianthine A qui accuse une acidité forte et une basicité faible, du bleu Poirrier qui permet d'accuser une fonction acide plus faible encore que celle qu'indique la phtaléine. — Le *phénol* est neutre à l'hélianthine, monobasique au bleu Poirrier. L'*ac. picrique* se conduit comme un acide monobasique aux 3 réactifs. Les *acides monobasiques à fonctions simples* (formique, benzoïque, etc...) sont nettement monobasiques à la phtaléine et au bleu. Les *acides halogénés* (bromobenzoïques) sont monobasiques à la phtaléine et au bleu. L'acide orthobromobenzoïque est acide à l'hélianthine; la position ortho augmente nettement l'acidité. — *Acides alcools et phénols* (glycolique, lactique, oxybenzoïques). Les acides de la série grasse virent à la phtaléine et au bleu. L'ac. orthoxybenzoïque est sensiblement monobasique à l'hélianthine, les acides méta et para donnent de mauvais résultats. L'ac. ortho est monobasique au bleu, l'ac. méta exige plus de 1 molécule, l'ac. para deux molécules. — *Acides monobasiques polyphénoliques* (protocatéchique, vanillique). L'hélianthine ne donne pas de résultats intéressants, la phtaléine donne la monobasicité, le bleu accuse la bibasicité. L'oxydrile

phénolique en para montre ainsi son influence, en méta il n'intervient guère plus dans l'ac. protocatéchique que lorsqu'il est éthérifié dans l'ac. vanillique. — *Acides aminés*. Le glycolle n'est acide qu'au bleu Poirrier, sans cependant qu'on puisse exécuter un dosage. Le groupement AzH^2 diminue donc l'énergie du groupe $COOH$. Les acides ortho et métaaminobenzoïques sont neutres à l'hélianthine; l'ac. paraminobenzoïque est sensiblement acide.

G. ANDRÉ.

Alcalimétrie des amines; A. ASTRUC (*C. R.*, t. 129, p. 1021; 11.12.99). — Les amines grasses sont monoacides vis-à-vis de la phénolphtaléine et de l'hélianthine. Les amines aromatiques primaires sont neutres à la phénolphtaléine et se conduisent comme bases monoacides à l'hélianthine; la pyridine, la quinoléine, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine se comportent de même. L'emploi successif des deux réactifs permet d'accuser, entre les amines grasses et les amines aromatiques, la même différence de basicité que celle indiquée par les données de la thermochimie. Les amines grasses se conduisent comme des bases fortes, elles font virer les deux réactifs; les amines aromatiques accusent une fonction basique plus faible. La substitution de deux radicaux gras aux deux atomes d'hydrogène ammoniacaux de l'aniline n'influe en rien sur la basicité du corps, tel le cas de la diméthylaniline. L'introduction d'un nouveau radical aromatique dans la molécule de l'aniline (diphénylamine) entraîne une diminution de la basicité, car ce corps est neutre aux deux réactifs. Une diamine aromatique, la paraphénylènediamine, bien que possédant deux fonctions ammoniacales, est neutre à la phénolphtaléine et monoacide à l'hélianthine. L'auteur appelle l'attention sur ce point que l'hélianthine sert à caractériser une fonction acide fort et, inversement, une fonction base faible; la phtaléine, au contraire, permet de déceler une fonction acide faible et une fonction base forte.

G. ANDRÉ.

A propos de l'action du magnésium sur les solutions salines; Henri MOURAOUR (*C. R.*, t. 130, p. 140; 15.1.1900). — L'auteur montre que ce n'est pas seulement avec les solutions de ses sels que le magnésium donne une réaction plus vive qu'avec l'eau, mais avec les solutions des sels les plus divers et surtout avec les sels ammoniacaux. L'explication donnée par M. G. Lemoine (*C. R.*, t. 129, p. 291), bonne pour le cas qu'il a considéré ($MgCl^2$), est inacceptable dans les cas présents. Il est probable que les solutions salines (principalement de sels ammoniacaux) agissent en dissol-

vant MgO qui, se formant à la surface du magnésium, tend à arrêter la réaction.

G. ANDRÉ.

Nouvelles expériences sur l'activité du manganèse par rapport à la phosphorescence du sulfure de strontium; José RODRIGUEZ MOURELO (*C. R.*, t. 129, p. 1236; 26.12.99). — Le sulfate de manganèse, le carbonate de manganèse et le sous-nitrate de bismuth activent la phosphorescence du sulfure de strontium; la luminescence devient beaucoup plus intense, dure plus longtemps et se produit après une moindre exposition à la lumière diffuse. MnCO_3 récemment préparé et sec est le plus actif; il suffit de $0^{\text{sr}},15$ de cette substance pour obtenir les mêmes effets qu'avec $0^{\text{sr}},20$ de SO_4Mn ou de sous-nitrate de bismuth (pour 100 gr. SrCO_3). Si la matière active est le manganèse, la couleur de la phosphorescence est vert jaune très clair; si la matière active est le bismuth, cette couleur est vert bleu.

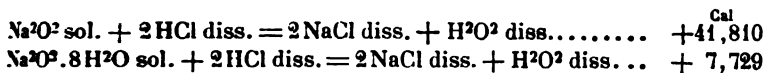
G. ANDRÉ.

Sur la température de transformation des deux variétés quadratique et orthorhombique de l'iodure mercurique; D. GERNEZ (*C. R.*, t. 129, p. 1234; 26.12.99). — L'auteur détermine cette température de transformation en opérant sur une couche mince d'iodure mercurique dont une partie est rouge et l'autre chauffée de manière à devenir jaune. On met le tout dans un bain à temp. constante et on note quels sont les cristaux qui augmentent aux dépens des autres. Sous la pression atmosphérique, comme dans le vide, la temp. de transformation est très voisine de 126° .

G. ANDRÉ.

Sur l'hydrate de bioxyde de sodium et la préparation de l'eau oxygénée; de FORCRAND (*C. R.*, t. 129, p. 1246; 26.12.99). — L'auteur prépare l'hydrate de bioxyde de sodium, décrit antérieurement par Vernon-Harcourt ($\text{Na}_2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), en refroidissant à 0° une solution de Na_2O_2 dans 4 parties d'eau. Les écailles nacrées qui se forment alors ne répondent pas tout à fait à l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$, elles contiennent des quantités d'eau variant de 8,5 à $9\text{H}_2\text{O}$. Comme les échantillons obtenus produisaient bien, par l'action de HCl diss., la quantité d'eau oxygénée prévue par le dosage de Na , on en conclut qu'ils étaient formés par l'hydrate $\text{Na}_2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ retenant en plus de 0,5 à $1\text{H}_2\text{O}$. — *Chaleur de dissol. de $\text{Na}_2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$* : $= -14^{\text{cal}},808$ vers 12° (I); l'addition de la quantité de HCl nécessaire à la neutralisation fournit $+22^{\text{cal}},792$ pour Na^2 (II). Les cristaux, dissous dans la quantité équivalente de HCl étendu ont donné, pour $\text{Na}_2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $+7^{\text{cal}},729$ (III). L'auteur dégage de ces

essais les conséquences suivantes. Connaissant la chaleur dégagée dans les deux réactions :



la différence donne la chaleur de formation de l'hydrate : $+ 34^{\text{Cal}},081$ (eau liquide) et $+ 22^{\text{Cal}},641$ (eau solide) ; soit pour chaque mol. de H^2O liquide ou solide : $+ 4^{\text{Cal}},26$ ou $+ 2^{\text{Cal}},83$. Cet hydrate est donc très stable ; aussi est-il d'un emploi commode pour préparer l'eau oxygénée. Si on dissout 231 grammes de cristaux $\text{Na}^2\text{O}^2.8.5\text{H}^2\text{O}$ dans 2 mol. HCl assez concentré ($36^{\text{gr}},5=200^{\text{cc}}$) on a immédiatement, et sans dégagement gazeux, de l'eau oxygénée à 19 ou 20 volumes. — La neutralisation de Na^2O diss. par 2HCl diss. donne $+ 28^{\text{Cal}},4$. Si donc la dissolution dans l'eau de $\text{Na}^2\text{O}^2.8\text{H}^2\text{O}$ devait se formuler par : Na^2O diss. $+ \text{H}^2\text{O}^2$ diss., sans qu'il y ait combinaison, l'expérience (II) aurait dû donner $+ 27^{\text{Cal}},4$ et non pas $22^{\text{Cal}},792$. La différence $+ 4^{\text{Cal}},608$ correspond donc à l'action spéciale de H^2O^2 diss. sur Na^2O diss., avec formation probable de Na^2O^2 dissous et d'eau. — La valeur thermique de l'action de Na^2O diss. sur H^2O^2 diss. peut être évaluée encore par mesure directe ; on trouve ainsi $+ 1^{\text{Cal}},727$; on pourra aussi raisonner de la façon suivante : Na^2O^2 anhydre $+ 2\text{HCl}$ diss. dégage $41^{\text{Cal}},810$. On aurait donc, dans l'eau, $+ 41^{\text{Cal}},81 - 27^{\text{Cal}},4 = 14^{\text{Cal}},41$ si cette dissolution fournissait Na^2O diss. $+ \text{H}^2\text{O}^2$ diss. sans combinaison. D'autre part, la dissolution de $\text{Na}^2\text{O}^2.8\text{H}^2\text{O}$ donne $- 14^{\text{Cal}},868$. La différence avec $- 14^{\text{Cal}},41$ est de $+ 29^{\text{Cal}},274$. Or, la chaleur dégagée par la fixation de $8\text{H}^2\text{O}$ liquide $= + 34^{\text{Cal}},081$; $34^{\text{Cal}},081 - 29^{\text{Cal}},274 = + 4^{\text{Cal}},807$ représentant encore la réaction : Na^2O diss. $+ \text{H}^2\text{O}^2$ diss. $= \text{Na}^2\text{O}^2$ diss.

G. ANDRÉ.

Sur le siliciure de molybdène ; E. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 129, p. 1238 ; 26.12.99). — M. Moissan a montré que le molybdène préparé au four électrique s'unit directement au silicium. L'auteur chauffe dans un creuset de charbon, qu'il introduit dans le four électrique, du silicium cristallisé mélangé au produit que l'on obtient en calcinant au rouge du molybdate d'ammonium. Le culot métallique ainsi préparé, fonctionnant comme anode, est plongé dans HCl étendu au sein duquel baigne une lame de charbon agissant comme cathode. Un faible courant détache et amène au fond du vase les cristaux englobés dans le culot métallique. On traite ensuite alternativement par l'eau régale et par la potasse, on reprend par HF1 et par l'eau. Ce siliciure a pour formule Si^3Mo^3 ; sa

composition est analogue à celle du siliciure de tungstène, déjà étudié par l'auteur.

G. ANDRÉ.

Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres; E. LEIDIÉ (*C. R.*, t. 129, p. 1249; 26.12.99). — *Sesquichlorure* Rh^3Cl^6 .

— Les sesquichlorures doubles hydratés $\text{Rh}^3\text{Cl}^6.6\text{NaCl}.18\text{H}^2\text{O}$, $\text{Rh}^3\text{Cl}^6.6\text{KCl}.3\text{H}^2\text{O}$ chauffés progressivement dans HCl gazeux sec, perdent leur eau et se transforment rapidement à 440° en chlorure alcalin soluble dans l'eau et en sesquichlorure anhydre insoluble Rh^3Cl^6 . On obtient plus facilement ce chlorure en chauffant à 440° , dans un courant de chlore pur et sec, l'un des trois chlorures doubles de potassium, de sodium ou d'ammonium desséchés au préalable à $100-105^\circ$. L'auteur donne un procédé qui permet d'employer, au lieu du chlorure double cristallisé, le produit brut de l'attaque du rhodium par le chlore, en présence d'un excès de NaCl .

Rh^3Cl^6 est brun noirâtre, sa poudre est brun foncé; il est insoluble dans l'eau et dans les acides. Une solution concentrée et froide de KOH le décompose. Il est soluble à chaud dans les tartrates alcalins de potassium ou de sodium à réaction fortement alcaline, dans les solutions concentrées de KCAz , dans les oxalates alcalins à réaction faiblement alcaline.

Sesquichlorure Ir^3Cl^6 . — Les sels doubles $\text{Ir}^3\text{Cl}^6.6\text{KCl}.6\text{H}^2\text{O}$, $\text{Ir}^3\text{Cl}^6.6\text{NaCl}.20\text{H}^2\text{O}$ sont plus stables que les composés correspondants du rhodium : à 440° , au sein de HCl , ils ne donnent qu'un peu de sesquichlorure anhydre Ir^3Cl^6 insoluble. Celui-ci s'obtient en chauffant le tétrachlorure double $\text{IrCl}^4.2\text{AzH}^4\text{Cl}$ à 440° dans le chlore sec. C'est une matière vert noirâtre, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis.

G. ANDRÉ.

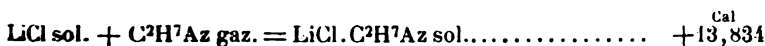
Sur les rhodicyanures; E. LEIDIÉ (*C. R.*, t. 130, p. 87; 8.1.1900). — L'auteur prépare le rhodicyanure de potassium en dissolvant à saturation, dans une dissolution de KOH à 25 ou 30 0/0, du sesquioxyde de rhodium hydraté; on étend d'eau, on verse dans HCy étendu (à 20 ou 25 0/0) en excès pour transformer l'excès de KOH en CyK . Le mélange est abandonné à lui-même, la réaction s'effectue, l'excès de HCy se polymérise et devient insoluble. On filtre et on fait cristalliser dans le vide. On obtient ainsi des prismes monocliniques, teints en jaune, anhydres, très solubles dans l'eau. Leur formule est $\text{Rh}^3\text{Cy}^{12}\text{K}^6$. On a bien affaire à un rhodicyanure, car ce corps est décomposé par KOH concentrée, par HCl qui en dégage CyH sans formation de produits insolubles, par HgO qui le transforme en KOH , HgCy^2 , Rh^2O^3 . Certains sels métalliques (Fe , Cu)

fournissent des pptés qui caractérisent un cyanure complexe. La loi de l'isomorphisme apporte une nouvelle vérification : les cristaux sont isomorphes, d'après les déterminations cristallographiques, avec les ferricyanure, cobalticyanure, manganicyanure, chronicyanure de potassium.

G. ANDRÉ.

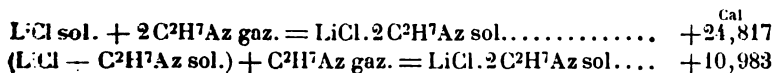
Combinaisons du chlorure de lithium avec l'éthylamine; J. BONNEFOI (*C. R.*, t. 129, p. 1257; 26.12.99). — LiCl forme avec $C^2H^5.AzH^3$ trois composés solides :

1° $LiCl + C^2H^5Az$. — Se produit quand on fait passer l'éthylamine gazeux sur LiCl au-dessus de 70°, ou bien en décomposant à cette tempér. les combinaisons suivantes. — *Chaleur de dissolut.* : $= + 7^{Cal}, 503$. La chaleur de dissolut. de C^2H^5Az étant égale à $+ 12^{Cal}, 91$, on en déduit :



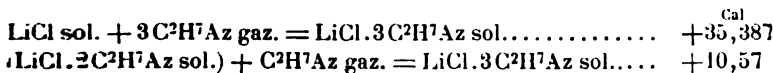
A 59°.8, la tension de dissociation de ce composé est égale à 757 mm.; à 91°.7, elle est égale à 858 mm.; ce qui donne, en appliquant la formule de Clapeyron, $+ 13^{Cal}, 717$;

2° $LiCl.2C^2H^5Az$. — Se produit entre 58 et 70°, soit directement, soit en laissant la combinaison suivante se détruire. *Chaleur de dissolut.* : $= + 9^{Cal}, 43$; on en déduit :



Tensions de dissociat. : à 69°.4 = 743 mm., à 72° = 840 mm., ce qui donne, en appliquant la formule de Clapeyron, $+ 11^{Cal}, 09$ pour la fixation de la seconde molécule d'éthylamine;

3° $LiCl.3C^2H^5Az$. — Se produit au-dessous de 58°. *Chaleur de dissolut.* : $= + 11^{Cal}, 77$; on en déduit :



Tensions de dissociat. : à 57° = 696 mm.; à 61° = 843 mm.; ce qui donne, en appliquant la formule de Clapeyron, $+ 10^{Cal}, 503$ pour la fixation de la troisième molécule d'éthylamine. G. ANDRÉ.

L'acide lactique; BERTHELOT et DELÉPINE (*C. R.*, t. 129, p. 920, 4.12.99). — L'étude thermochimique de l'ac. lactique faite en vue de déterminer sa chal. de formation, a été effectuée par trois voies différentes, au moyen des nombreuses données sui-

vantes ayant trait au lactate d'argent, au lactate de zinc et lactide $1/2$ ($C^3H^4O^2$)².

Dissolution de $C^3H^6O^3$ liq. dans 50 p. d'eau.....	1
— de $C^3H^5O^3Ag$ sol. anhydre.....	— 2
— de $(C^3H^5O^3)^2Zn$ anhydre.....	+ 8
— de $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$	— 3
— du lactide.....	— 0,79, puis 0,75; total 0
Neutralisation de $C^3H^6O^3$ diss. par $1/2 Ag^2O$ sol.; sel diss.....	+ 4
— de $2C^3H^6O^3$ diss. par ZnO anh.; sel diss.....	+18
— du lactide sol. ou diss. par un excès KOH	+15
Hydratation de $(C^3H^5O^3)^2Zn$ par $3H^2O$ liq.....	+11
— du lactide par H^2O liq.....	+ 2

Chaleurs de combustion :

1° de $C^3H^5O^3Ag$ sol. à vol. const.....	Cal 316,6
— à press. const.....	316,5
2° de $(C^3H^5O^3)^2Zn$ anh. à press. et à vol. const.....	640,15
3° du lactide $C^3H^4O^2$ sol. à press. et à vol. const.....	327,1

On a donc les chaleurs de formation par les éléments :

Lactate d'argent...	sol. 138,9 ^{Cal}	diss. 136,85
Lactate de zinc....	sol. anh. 355,45	diss. 363,45
Lactide.....	sol. 93,8	diss. 93,8

Et, en définitive, pour l'ac. lactique :

	Ac. diss.	Ac. liq. pur.
	Cal	Cal
D'après le lactate d'argent.....	163,75	162,6
D'après le lactate de zinc.....	164,45	163,3
D'après le lactide.....	161,9	163,8
Moyenne.....	164,3	163,2

Ce sont les valeurs qu'il convient d'adopter.

DELÉPINE.

Sur l'oxydation manganique des acides citrique et malique
G. DENIGÉS (*C. R.*, t. 130, p. 32; 2.1.1900). — L'oxydation de l'acide citrique effectuée par $KMnO^4$ à une temp. qui ne dépasse pas 30° fournit CO^2 , H^2O et de l'acide acétonedicarbonique, lequel de avec SO^4Hg une combinaison insoluble dans l'eau. L'auteur a ici titré celle-ci avec la combinaison que l'on obtient en partant de l'acétonedicarbonique pur préparé par le procédé de Pechman du sulfate mercurique. Si l'on n'insolubilise pas, peu de temps après sa formation, l'acide susmentionné, il perd CO^2 et donne de l'acét

facile à caractériser: Si le mélange d'acide citrique et de KMnO_4 est abandonné à lui-même pendant 4 à 5 jours, on voit apparaître sur les parois du vase, à la fois, des cristaux d'oxalate de manganèse $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mn}.3\text{Aq}$ prismatiques et des cristaux octaédriques du même sel $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mn}.2\text{Aq}$. — En oxydant avec précaution et sans excès l'acide malique par KMnO_4 , il y a décoloration du liquide, sans dégagement sensible de CO_2 ; le groupement CH.OH est seul attaqué avec transformation en CO et il se produit de l'ac. oxalacétique. Cet acide donne à chaud une combinaison mercurielle avec l'acétate mercurique. Cette combinaison, qui permet de décélérer 0,05 d'ac. malique dissous dans 1 litre d'eau, s'obtient facilement en ajoutant à une solution étendue d'ac. malique $\frac{1}{10}$ de son volume d'une liqueur renfermant, pour cent, 5 gr. d'acétate mercurique et 1 gr. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2$. On fait bouillir, puis on ajoute goutte à goutte KMnO_4 à 20/0: il se fait immédiatement un ppté blanc formé par la combinaison mercurielle d'ac. oxalacétique.

G. ANDRÉ.

Sur l'allotropie de la benzophénone; **OECHSNER de CONINCK** (*C. R.*, t. 130, p. 40; 2.1.1900). — On sait que la benzophénone peut se présenter sous deux modifications allotropiques. L'auteur a constaté que la dissolution lente et ménagée de ce corps dans l'eau alcoolisée n'a pas d'influence sur l'allotropisation; il n'en est pas de même d'une dissolution rapide et brusque. Le passage lent de l'air, prolongé pendant un temps suffisamment long, transforme la modification stable en la modification instable, laquelle fond à 27° : la benzophénone n'est pas oxydée dans ces conditions.

G. ANDRÉ.

Préparation des orthoquinones tétrachlorées et tétrabromées en partant des gaïacols et des vétratols tétrahalogénés correspondants; **H. COUSIN** (*C. R.*, t. 129, p. 967; 4.12.99). — Zincke a obtenu, en traitant par l'acide nitrique une solution acétique de pyrocatechine tétrachlorée, de l'orthoquinone tétrachlorée $\text{C}^6\text{Cl}_4\text{O}_2$. L'auteur applique cette réaction aux gaïacols et vétratols tétrahalogénés et obtient ces mêmes orthoquinones.

On triture du gaïacol tétrachloré (10 gr) avec $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2$ cristallisable (20cc) et on ajoute peu à peu 10 cc AzO_3H ordinaire. La poudre cristalline rouge formée est purifiée par dissolution dans l'éther. Les cristaux qu'abandonne ce solvant constituent l'orthoquinone tétrachlorée de Zincke. Ce corps donne, avec le benzène, une combinaison moléculaire $\text{C}^6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 3\text{C}^6\text{H}_6$.

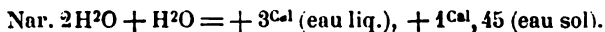
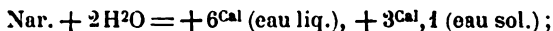
La réaction exécutée avec le vétratol tétrachloré donne aussi

lieu à l'orthoquinone $C^6Cl^4O^2$; elle s'effectue plus difficilement qu'avec le gâïacol.

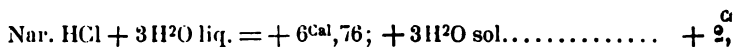
Le gâïacol et le vératrol tétrabromés, traités de même, donnent l'orthoquinone $C^6Br^4O^2$. Il en résulte que, dans ces réactions, AzO saponifie d'abord les gâïacols et vératrols tétrachlorés et tétrabromés et les transforme en pyrocatéchines substituées : celles-ci sont alors oxydées et donnent les quinones correspondantes.

G. ANDRÉ.

Sur la narcéine; Émile LEROY (*C. R.*, t. 129, p. 1259; 26.12.99). — La narcéine, dont l'auteur a fait usage, répondait à la formule $C^{23}H^{27}AzO^8 \cdot 2H^2O$. Dissous dans l'eau bouillante, cet hydrate, par refroidissement, fournit des cristaux répondant à un hydrate à $3H^2O$. La *chaleur d'hydratation* a été déterminée en dissolvant dans KOH étendue la narcéine anhydre et ses hydrates. On a ainsi obtenu



— *Chaleur de combustion*. 1 mol. de l'hydrate à $2H^2O = 481$ a donné $2790^{\text{Cal}},9$ à vol. constant, $2792^{\text{Cal}},2$ à press. constante. — *Chaleur de formation* : $+308^{\text{Cal}},4$ (hydrate), $+302^{\text{Cal}},2$ (corps anhydre). — *Chlorhydrate*. $C^{23}H^{27}AzO^8 \cdot HCl \cdot 3H^2O$. Ce sel se déshydrate à 120° il se dissout seulement dans l'eau acidulée par HCl. La chaleur de dissolution de $\text{Nar.} \cdot 2H^2O$ dans un excès de HCl absorbe $-1^{\text{Cal}},6$ on aurait, pour la base anhydre, $-1^{\text{Cal}},58$. Le chlorhydrate hydraté a, comme chaleur de dissolution, $-9^{\text{Cal}},3$; anhydre $-2^{\text{Cal}},54$. (On en déduit :



Sel de potassium. L'auteur a trouvé :



Le sel de potassium solide, préparé par le procédé de Freund, pour formule $C^{23}H^{26}AzO^8K$ (séché dans le vide); sa chaleur de dissolution $= +8^{\text{Cal}},85$; la chaleur de formation du sel solide $= +16^{\text{Cal}},7$. La narcéine est donc une base très faible; l'étude thermique montre nettement l'existence d'une fonction acide bien caractérisée.

G. ANDRÉ.

Nouvelles réactions microchimiques du cuivre; POZZI-ESCI (*C. R.*, t. 130, p. 90; 8.1.1900). — L'auteur utilise la producte de l'iodure $CuI^2 \cdot 4AzH^3 \cdot H^2O$ en petits tétraèdres bleus, que l

obtient en traitant une solution ammoniacale de cuivre par AzH_4I ou NaI . Il se sert également de la production d'un composé dissoluble, à composition non déterminée ($\text{CuI}^4.4\text{AzH}_3^?$) qu'il obtient en additionnant la liqueur cuivrique d'un léger excès d' AzH_3 , portant à 40° et ajoutant AzH_4I ou NaI . La liqueur devient jaune verte et dépose de très belles tables rhomboïdales, noir foncé, entourées de cristaux prismatiques de même couleur. La forme cristalline et la couleur se modifient rapidement. Au bout de dix à quarante minutes, on ne trouve plus que des prismes plats, gros et courts et des tables anorthiques : la couleur est devenue jaune vert clair à reflets de cuivre métallique.

G. ANDRÉ.

Sur une méthode générale pour le dosage des divers corps simples contenus dans les composés organiques; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 1002; 11.12.99). — La destruction des composés organiques peut être accomplie, indépendamment des mesures thermochimiques, dans la bombe calorimétrique, au moyen de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

Le *carbone* se dose à l'état de CO_2 , sans difficultés; le *soufre* à l'état de SO_2 ; le *phosphore* à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Le *chlore* est transformé en HCl ; il suffit d'introduire au préalable dans la bombe une solution d'arsénite ou de sulfite de sodium, pour ramener le chlore libre qui pourrait prendre naissance à l'état de chlorure ou de HCl . Le *brome* se dose de même; celui-ci ne passe pas entièrement à l'état de HBr pendant la combustion du composé bromé (additionné au besoin de camphre ou de naphthaline pour rendre totale sa combustion). Pour achever la transformation en HBr , on agite la bombe fortement afin que la liqueur réductrice touche toutes les parois. L'*iode* se dose ainsi : après combustion, on fait dégager les gaz à travers une solution de SO_2 ou d'un sulfite alcalin; on poursuit même ce dégagement sous une pression inférieure à la pression atmosphérique en dirigeant toujours les gaz dans une solution de SO_2 . On rétablit ensuite la pression, ce qui fait pénétrer une partie de SO_2 dans la bombe et on ramène ainsi l'iode à l'état de HI . On dose HI à l'état de AgI . Les *métaux* se dosent aisément : les métaux alcalins et alcalino-terreux passent à l'état de carbonates, les autres à l'état d'oxyde ou de métal pur.

G. ANDRÉ.

Oxydation biochimique du propylglycol; André KLING (*C. R.*, t. 129, p. 1252; 26.12.99). — L'auteur a montré antérieurement que, sous l'influence de la bactérie du sorbose, le propylglycol

s'oxyde avec formation d'un corps réducteur donnant, avec l'acétate de phénylhydrazine, l'osazone du méthylglyoxal. Le produit qui fermente est l'acétol $\text{CH}^3\text{.CO.CH}^3\text{OH}$; en effet, si, dans les produits résultant de la distillation du liquide fermenté, on titre avec la liqueur de Fehling la quantité du corps réducteur qui y est contenu, que l'on ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine et NaHCO_3 de façon à former l'oxime, on peut isoler celle-ci que l'on caractérise par son point de fusion et sa teneur en azote. La séparation de l'acétol contenu en dissolution à 2,5 0/0 dans le mélange d'eau et de propylglycol inattaqué n'a pu être effectuée ni par distillation, ni au moyen du réactif de Denigès. Quelle que soit la durée de l'action de la bactérie du sorbose sur le propylglycol, on ne peut guère transformer que la moitié du produit soumis à la réaction. L'existence de cette limite de transformation peut être due, soit à l'action paralysante de l'acétal sur la bactérie, soit à la préférence élective de cette bactérie pour l'un des isomères optiques dont le propylglycol inactif représente le racémique, soit aux deux causes réunies; mais, dans ces deux cas, le résultat de la fermentation doit être l'apparition du pouvoir rotatoire dans les résidus. C'est ce qui a lieu et on constate la formation de propylglycol actif constitué par un mélange de propylglycol dextrogyre et du racémique. La bactérie du sorbose présente, au point de vue du rendement en corps actif, une grande supériorité sur les autres ferments et moisissures qui, d'après M. Le Bel, dédoublent le propylglycol racémique.

G. ANDRÉ.

Sur la coexistence d'une diastase réductrice et d'une diastase oxydante dans les organes animaux; J. ABELOUS et E. GÉRARD (*C. R.*, t. 129, p. 1023; 11.12.99). — Les auteurs ont établi antérieurement que, dans l'organisme animal, existait un ferment soluble réduisant les nitrates en nitrites. Le temps de séjour à l'étuve exerce une influence manifeste sur la quantité de nitrite formée. Cette quantité croît d'abord jusqu'à la 24^e heure, puis diminue. Cette diminution est-elle due à une oxydation partielle du nitrite produit? Il semble qu'en effet cette oxydation soit due à la présence d'une oxydase, car une macération de rein *non bouillie* mélangée à une petite quantité de nitrite et mise à l'étuve fait disparaître ce nitrite. Une macération bouillie reste sans action. On supprime l'action réductrice des extraits, tout en laissant intacte l'action oxydante, en soumettant la pulpe du rein à la digestion soit par la papaïne, soit par la trypsine. Inversement, on diminue l'action oxydante et on exalte la fonction réductrice en privant d'air

l'extrait rénal nitraté, en le mettant en présence d'hydrogène, par exemple.

G. ANDRÉ.

Sur les ferments solubles produits pendant la germination par les graines à albumen corné ; Em. BOURQUELET et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 130, p. 42; 2.1.1900). — Dans plusieurs notes publiées au courant de l'année 1899, les auteurs ont montré que, pendant la germination de la graine de *Caroubier*, l'embryon sécrète un ferment soluble agissant sur son albumen corné à la façon de SO^4H^2 étendu et que ce ferment hydrolyse les hydrates de carbone de l'albumen en donnant, comme SO^4H^2 , du mannose et du galactose. Parmi les autres graines à albumen corné qui font l'objet de la présente étude, les auteurs ont choisi les graines de *Fenugrec* et de *Luzerne* et ils ont constaté que ces deux dernières, et probablement beaucoup d'autres, sécrètent pendant la germination, comme la graine de caroubier, des ferments solubles pouvant hydrolyser et rendre assimilables les hydrates de carbone de réserve qui entrent dans la composition de certains albumens cornés : il se produit dans cette action du mannose et du galactose. G. ANDRÉ.

Sur la présence dans les végétaux du vanadium, du molybdène et du chrome ; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 130, p. 91; 8.11.1900). — En traitant par l'eau distillée bouillante des cendres de bois bien calcinées, saturant ensuite la solution froide par H^2S , puis, après quelques jours, acidulant par HCl , on obtient un léger ppté brun. Ce ppté est recueilli, lavé à l'eau, incinéré à basse température. On le reprend par quelques gouttes de HCl et on examine la solution au spectroscope. On reconnaît ainsi la présence du molybdène, du chrome, du vanadium ; on rencontre les principales raies du silicium, et, faiblement, celles de l'aluminium, du manganèse et du zinc.

G. ANDRÉ.

Sur l'évolution de la matière minérale pendant la germination ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. 129, p. 1262; 26.12.99). — L'auteur a comparé l'évolution de la matière minérale à celle de la matière organique pendant la germination, afin de saisir la correspondance qui existe entre les deux. Il a constaté que l'azote ne varie pas, dans les limites d'erreur des expériences, tant que la plante qui germe pèse moins que sa graine. Au moment où l'azote augmente, l'acide phosphorique qui, jusque-là, était resté stationnaire comme l'azote, augmente parallèlement. En ce qui concerne la potasse, dont on connaît les relations remarquables avec la genèse de l'a-

midon, on constate que cet alcali, dont la dose est fixe pendant les premiers temps de la germination, augmente de poids un peu plus tôt que l'ac. phosphorique; cette augmentation semble coïncider avec le développement de la fonction chlorophyllienne, avec le moment où la plante récupère, peu à peu, par cette nouvelle fonction, les nouvelles matières organiques destinées à remplacer celles qu'elle perdues. Le rôle de la silice, dont l'absorption a lieu dès le début de la germination et en quantités de plus en plus fortes, est lié à la transformation des celluloses facilement saccharifiables (hémicelluloses) en celluloses non saccharifiables par les acides étendus. (Le rôle de la silice ne doit pas être trop généralisé, puisque la graine, comme on sait, peut évoluer dans des solutions exemptes de cette substance. La chaux, absorbée comme la silice dès le début de la germination et indépendamment de ce dernier élément, s'accumule de préférence dans les cendres de la matière dite incrustante, mesure que la plantule se développe.

G. ANDRÉ.

Le pigment vert d'*Amanita muscaria*; A. B. GRIFFITHS (*Proc. R. Soc. Lond.*, t. 130, p. 42; 2.1.1900). — Ce pigment constitue une substance amorphe de formule $C^{29}H^{20}O^{10}$. Les solutions de ce pigment ne donnent pas au spectroscope de bandes caractéristiques d'absorption.

G. ANDRÉ.

Sur l'isomaltose; H. POTTEVIN (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 13, p. 796). — Plusieurs auteurs ont prétendu trouver dans les produits de la saccharification de l'amidon par l'amylase un corps identique à l'isomaltose de Fischer. Ce corps différerait de la maltose par divers caractères: pouvoir rotatoire et pouvoir réducteur, fermentescibilité, etc. Ces conclusions ont été attaquées et renversées. L'auteur de ce mémoire achève la démonstration de la non-existence d'isomaltose, en prouvant qu'on peut obtenir, par l'emploi de mélanges convenables de maltose et de dextrines, des osazones ayant les caractères de l'isomaltosazone.

L'isomaltose et, en général, toutes les dextrines réductrices n'ont qu'une existence conventionnelle: ce sont des mélanges et non des composés chimiques. Les dextrines sont des corps non-réducteurs.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1900.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. ENGEL informe la Société que le Conseil de la Société l'a chargé des fonctions de président, jusqu'au complet rétablissement de M. Grimaux.

Est nommé membre non résident :

M. José UBEDA, pharmacien du corps de santé militaire, Claudio Cello, 60, moderno, à Madrid (Espagne) ;

Est proposé pour être membre résident :

M. Daniel BERTHELOT, professeur agrégé à l'école supérieure de pharmacie, 3, rue Mazarine, présenté par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

M. BOUVEAULT a déposé un pli cacheté à la date du 30 janvier 1900.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde, de juin 1898 à mai 1899, par M. G. Rayet ;

Les Procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 1898-1899 ;

Les Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 5^e série, 1^{er} et 2^e cahiers ;

La Revue générale de chimie pure et appliquée ; les Annales de la Brasserie et de la Distillerie.

M. BOUDOUARD, utilisant les données numériques qu'il a obtenues, en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbure, en présence

des oxydes métalliques et la décomposition de l'acide carbonique, en présence du charbon, a vérifié la formule proposée par M. Le Chatelier, pour exprimer la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température. A l'aide de la constante ainsi déterminée, il a calculé les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone résultant de l'action de l'acide carbonique sur le charbon à différentes températures comprises entre 450° et 1050°.

M. CHARABOT expose les résultats de ses nouvelles recherches sur la genèse des composés terpéniques dans les végétaux.

1° En étudiant l'essence de lavande aux divers stades du développement de la plante, il a constaté que, comme dans le cas de l'essence de bergamote, l'éthérification est accompagnée d'une diminution de la proportion totale d'alcool et de la proportion d'acide libre. L'élimination d'eau, qu'elle ait pour effet la formation d'éthers ou celle de terpènes, a pour siège les parties vertes de la plante; c'est une conséquence de la chlorovaporisation;

2° Lorsque l'huile essentielle quitte les parties vertes, le linalol s'est converti en limonène par déshydratation et les éthers eux-mêmes ont disparu. Le géraniol donne du citral par oxydation. C'est ce que montre l'étude des essences extraites des diverses parties du *citrus bigaradia*.

3° M. Charabot envisage enfin le cas des composés appartenant au groupe du menthol. Cet alcool s'éthérifie dans les feuilles pendant l'assimilation, puis on voit diminuer sa proportion, en même temps que l'essence s'enrichit en menthone. Cette cétone prend naissance principalement dans les fleurs par oxydation du menthol. Ce mécanisme de transformations concorde avec le fait observé par M. Charabot que, lorsque les organes de reproduction de la menthe s'atrophient sous l'influence d'une piqûre d'insecte, l'on voit en même temps disparaître la majeure partie de la menthone.

M. RIBAN présente à la Société un nouveau gazomètre réalisant les conditions suivantes :

1° Pression hydrostatique constante et partant constance absolue du débit;

2° Possibilité de varier la pression dans le gazomètre suivant les besoins et même de la mesurer;

3° Faculté de le purger de toute trace d'air ou de gaz résiduel d'opérations précédentes;

4° Possibilité d'éviter les pertes de gaz ou les rentrées d'air, pouvant résulter des variations de la température extérieure.

M. H. LABBÉ, par l'oxydation sulfo-chromique du citronnelyl-oxyulfonate de sodium, a obtenu des résultats tout à fait différents de ceux que donne l'oxydation du citronnellal par les mêmes agents. Il se produit, en effet, une cyclisation du citronnellal à l'état d'isopulégol qui s'oxyde finalement en donnant de l'isopulégone (environ 15 0/0).

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 7 JUILLET 1899

Présidence de M. CAUSSE, président.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. BELLIER passe en revue les principales réactions colorées de l'huile de sésame, puis il rappelle que la réaction la plus employée et la plus sensible (acide chlorhydrique sucré ou acide chlorhydrique contenant un peu de furfurol) donne une coloration rouge, plus ou moins foncée, avec certaines huiles d'olive et notamment avec celles de Tunisie si répandues actuellement, ce qui oblige, dans la majeure partie des cas, de répéter la réaction sur les acides gras anhydres extraits de l'huile.

M. BELLIER signale les trois nouvelles réactions colorées suivantes qu'il a trouvées et dont les deux dernières très sensibles ne se compliquent pas de réaction parasite, comme celle de Baudoin, et permettent de caractériser sûrement l'huile de sésame en opérant directement sur l'huile.

1^{re} Réaction au vanadate d'ammoniaque.

Acide sulfurique concentré.....	100 cc.
Eau.....	50
Vanadate d'ammoniaque... ..	3 gr.

En agitant parties égales d'huile et de réactif, on obtient avec l'huile de sésame une coloration verte intense et moins fugace que celle de Behrens.

Avec les autres huiles, olive, arachide, coton, œillette, noix, lin, il y a simple dilution de la couleur du réactif qui passe peu à peu au brun.

Cette réaction est peu sensible pour les mélanges d'huile de sésame avec les autres huiles.

2° Réaction à l'aldéhyde formique.

Acide sulfurique concentré.....	100 cc.
Eau	50
Aldéhyde formique à 40 0/0.....	10

En agitant parties égales d'huile et du réactif, on obtient avec l'huile de sésame, peu à peu, une coloration d'un noir bleu très intense et stable. Avec les huiles d'olive, d'arachide, de coton, d'œillette, de noix, de lin, le mélange devient plus ou moins jaune et l'acide qui se sépare est jaune plus ou moins foncé.

Avec 2 0/0 d'huile de sésame dans l'huile d'olive, après cinq à dix minutes, l'émulsion est gris assez foncé et l'acide qui se dépose ensuite est nettement brun noirâtre. Avec 5 0/0 de sésame le mélange devient complètement noir, l'acide qui se sépare est noir nuancé de bleu verdâtre.

Cette réaction permet de caractériser 1 0/0 d'huile de sésame.

Les huiles de Tunisie rougissant le réactif de Baudoin se comportent comme les autres huiles d'olive pures.

3° Réaction à la résorcine.

Benzine cristallisable saturée de résorcine.

Acide azotique ($D = 1.38$) exempt de vapeurs nitreuses.

On introduit dans un tube 2 cc. environ d'huile, 2 cc. de solution de résorcine et 2 cc. d'acide azotique. On agite et on observe le mélange puis l'acide qui se sépare.

Avec de l'huile de sésame, le mélange prend presque immédiatement une couleur violet bleu intense assez fugace et l'acide qui se sépare, se colore peu à peu en vert bleu intense, puis en brun.

Avec les huiles d'olive quelquefois le mélange reste incolore, mais le plus souvent il se colore en violacé peu foncé, l'acide qui se sépare est d'abord jaune pâle puis jaune plus foncé sans trace de vert. Avec les autres huiles, arachide, coton, œillette, noix, lin, le mélange devient d'un violet bleu intense et l'acide qui se sépare jaune ou brunâtre, mais sans trace de vert.

Avec 1 0/0 de sésame dans l'huile d'olive, l'acide qui se sépare est encore, après quelques minutes, coloré en vert.

Les huiles de Tunisie se comportent comme les autres huiles d'olives pures.

Il est important de ne pas prendre un acide azotique de poids

spécifique inférieur à 1,38, la coloration verte ne se produisant plus.

Les vapeurs nitreuses enlevant beaucoup de sensibilité à la réaction, si l'acide azotique dont on dispose était jaune, il faudrait y faire passer un courant d'air jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. Pour la recherche de l'huile de sésame par le réactif de Behrens, on modifie avantageusement sa composition comme suit :

Acide sulfurique concentré	100 cc.
Eau	50
Acide azotique	10

La coloration verte est plus belle et moins fugace.

M. Corrois a étudié l'action de l'eau oxygénée sur l'urine et l'origine de l'acétone dans l'organisme.

Il résulte des travaux de M. Cotton :

- 1° Que l'acétone est un produit normal de l'économie, ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà soutenu;
- 2° Qu'elle prend naissance par oxydation aussi bien des substances ternaires que quaternaires entrant dans l'alimentation;
- 3° Elle existe dans tous les liquides de l'organisme en quantité plus ou moins grande;
- 4° L'urine en contient plus que les autres;
- 5° On la rencontre également dans les gaz de la respiration;
- 6° L'urine des diabétiques en contient, en général, de plus fortes doses, mais son abondance n'est pas incompatible avec un bon état relatif de la santé;
- 7° Les nouveau-nés peuvent, dans certains cas, en fournir autant que les diabétiques, sans que pour cela leur santé soit altérée;
- 8° L'acétone diminue à l'état de jeûne et augmente après le repas, ainsi que sous l'influence du régime alcalin;
- 9° L'altération de l'urine et son exposition à l'air la font diminuer chez l'homme sans la faire disparaître complètement; chez les diabétiques, au contraire, elle augmente, car elle se produit après l'émission aux dépens du sucre;
- 10° L'urine normale peut contenir, outre l'acétone ordinaire, des produits cétoniques capables de donner de l'iodoforme;
- 11° Ces produits cétoniques se forment en abondance, en même temps que l'acétone, par l'action de l'eau oxygénée et aux dépens des déchets organiques incomplètement brûlés;
- 12° L'acide benzoïque et ses dérivés prennent naissance exclusivement aux dépens des aliments azotés.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

Séance du 26 janvier 1900.

Présidence de M. CAMBON.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. BELLIER communique une méthode simplifiée pour la détermination de l'indice d'iode des corps gras.

Cette méthode n'exige, en dehors du solvant, qu'un seul réactif et permet d'opérer comme pour un titrage alcalimétrique.

Le réactif se prépare en faisant dissoudre dans 950 cc. d'acide acétique cristallisable :

Iode.....	50 gr.
Brome.....	32 ou 10 ^{cc} , 2
Sublimé corrosif.....	à saturation

Après quelques jours de contact, on ajoute à 5 cc. du réactif un excès d'iodure de potassium et on titre avec de l'hyposulfite de soude décinormale; on étend ensuite avec de l'acide acétique de manière qu'un litre de liquide contienne un poids d'haloïdes correspondant exactement à 100 grammes d'iode.

Le solvant se prépare ainsi :

Acide acétique cristallisable.....	500 cc.
Chloroforme	500
Sublimé corrosif	à saturation
Solution iodure de potassium à 10 0/0.....	10 cc.
Réaction iode-brome jusqu'à coloration permanente.	

Mode opératoire. — On pèse dans une capsule de porcelaine 1 gramme du corps gras, on dissout dans 20 cc. du solvant et, avec une burette graduée en dixièmes de cc., on ajoute le réactif en agitant, jusqu'à coloration jaune rougeâtre persistant au moins cinq minutes. La décoloration, instantanée pendant presque toute l'opération, se ralentit à la fin; d'où nécessité d'attendre cinq minutes pour être certain qu'il n'y a plus absorption.

Le nombre de dixièmes de centimètres cubes lu sur la burette donne l'indice d'iode cherché.

Le réactif iode-brome conserve son titre invariable pendant très longtemps.

Cette méthode donne un indice sensiblement le même que celui de la méthode de Hüble avec tendance à être un peu plus fort, la méthode de Hüble donne du reste un indice un peu inférieur à la théorie.

Indices d'iode déterminés par la nouvelle méthode.

Huile d'olive	82 à 85
— d'arachide.....	83.5
— de sésame.....	108
— de coton.....	113
— de noix	151.5
— de lin.....	158

M. SEYEWETZ communique un travail, fait en collaboration avec M. LEMIERE, sur l'emploi des sels au maximum comme affaiblisseurs de l'image photographique aux sels d'argent.

Les auteurs ont cherché à remplacer les affaiblisseurs utilisés jusqu'ici, pour diminuer l'intensité et augmenter les contrastes des images surexposées et trop développées, composés de deux solutions dont le mélange ne peut être conservé sans s'altérer rapidement, par une seule solution inaltérable.

Dans ce but, ils ont essayé d'utiliser des sels métalliques au maximum dont les acides peuvent former des sels d'argent solubles, certains sels ferriques, manganiques, les sels de peroxyde de titane, le nitrate mercurique. Ces composés sont susceptibles d'affaiblir directement l'image, mais présentent divers inconvénients qui empêchent de les utiliser dans la pratique.

Il n'en est pas de même des sels de protoxyde de cérium et notamment du sulfate cérique qui affaiblissent très régulièrement l'image et présentent des avantages très marqués sur le mélange de ferricyanure de potassium et d'hyposulfite de soude couramment employé.

Outre que les solutions de sulfate de peroxyde de cérium, additionnées d'un peu d'acide sulfurique, peuvent être conservées indéfiniment, elles agissent sur le cliché d'une façon très régulière et ne produisent jamais des trainées, ou coulures, inévitables avec le ferricyanure et l'hyposulfite de soude, si on ne prend pas la précaution de laver le cliché chaque fois qu'on veut l'examiner par transparence.

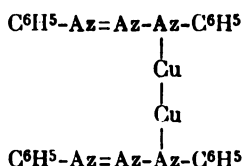
Enfin la solution de sulfate cérique permet d'obtenir de très bons résultats dans l'affaiblissement des papiers au gélatino-bro-

mure, ce qui n'est pas le cas dans l'emploi du mélange de ferricyanure et d'hyposulfite de soude.

MM. Lumière et Seyewetz indiquent l'emploi de la solution de sulfate cérique à 5 0/0 en agissant sur le cliché sec, toutes les fois qu'il s'agira d'affaiblir un cliché fortement surexposé dont on voudra augmenter beaucoup les contrastes. On emploiera une solution à 1 0/0 avec le cliché mouillé, lorsqu'il s'agira de produire une action faible, sans augmenter beaucoup les contrastes.

Pour les papiers, c'est la solution à 1 0/0 qui constituera l'affaiblisseur le plus concentré que l'on diluera suivant le cas pour obtenir une action plus lente.

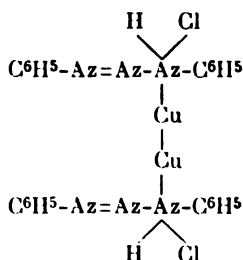
MM. MEUNIER et RIGOT ont isolé, en faisant réagir la poudre de cuivre sur le diazoamidobenzène, un sel cuivreux de formule



sous forme de cristaux feutrés de couleur orangée insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne, solubles dans le benzène à chaud. Ce corps se décompose à 270°.

Ils ont constaté également que la poudre de cuivre réagissait sur les composés diazoamidés substitués dans les noyaux (diazoamidobenzène-diparadisulfonate de sodium, paradinitro-diazoamidobenzène) en donnant des combinaisons bien définies.

Le composé cuivreux précédent donne d'ailleurs un chlorhydrate peu stable de formule probable



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 28. — Lois numériques des équilibres chimiques ; par M. O. BOUDOUARD.

Sainte-Claire Deville avait assimilé les transformations chimiques aux transformations physiques, en faisant tomber la seule barrière qui semblait isoler l'un de l'autre ces deux ordres de phénomènes, en démontrant que la réversibilité dans les réactions chimiques, loin d'être l'exception, était la règle. Non seulement il avait démontré l'existence des faits, mais il avait cherché à mesurer le degré de décomposition, de dissociation, c'est-à-dire les rapports entre les termes du système en équilibre. Sans pouvoir arriver à une solution complète de cette question, il avait obtenu des conclusions approchées; et en s'adressant à d'autres phénomènes, certains de ses élèves, Debray, Isambert, MM. Troost, Hautefeuille, Mite. Lemoine, sont parvenus à formuler et établir des lois particulières importantes, et à poursuivre dans leurs détails un grand nombre de réactions limitées, comme l'avaient déjà fait M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour l'éthérification.

Le but de l'étude des phénomènes d'équilibre sera de chercher, dans chaque cas particulier, quels sont les facteurs de l'équilibre, c'est-à-dire les circonstances qui influent sur l'équilibre du système, puis de déterminer les relations qui doivent exister entre les grandeurs de ces facteurs, pour que le système soit en équilibre.

Au point de vue de la grandeur de la réaction, on remarque que, d'une façon générale, il doit exister une relation entre les différents facteurs de l'équilibre, telle que chacune est fonction et fonction continue des autres. Cette relation est exactement connue en ce qui concerne les changements corrélatifs de pression et de température; il suffit de généraliser la *formule de Clapeyron* sur la fusion de la glace ou la vaporisation de l'eau :

$$L \frac{dT}{T} + AP(V' - V) \frac{dP}{P} = 0.$$

Le mélange est supposé à la pression P et à la température T ; V représente le volume qu'il occuperait, dans ces conditions, si la

réaction se produisait complète dans un sens (1^{er} état); V' le volume qu'il occuperait si elle se produisait en sens inverse (2^e état). dP est la différentielle partielle de la pression par rapport à la température et L la chaleur latente de réaction, pour passer du deuxième état au premier à pression constante. Les relations

$$PV = NRT \quad \text{et} \quad PV' = N'RT,$$

permettent de transformer l'équation précédente en la suivante :

$$(1) \quad L \frac{dT}{T^2} + AR(N - N') \frac{dP}{P} = 0.$$

Il existe de plus, à *pression et à température constantes*, une certaine relation, dans un mélange gazeux homogène en équilibre, entre les proportions des différents corps en présence; elle résulte de mesures expérimentales (expériences d'Isambert sur le sulfhydrate d'ammoniaque). *Etant donné un système en équilibre comprenant des corps* $CC' \dots$ *et* $C_1 C_1' \dots$ *(les premiers étant ceux qui se produiraient si la réaction était complète dans un sens, les deuxièmes ceux qui se produiraient si elle était complète dans le sens inverse), si on appelle* $p p' \dots$ *et* $p_1 p_1' \dots$ *les pressions de chacun de ces corps supposé occuper à lui seul le volume total du mélange à la température considérée, $n n' \dots$ et $n_1 n_1' \dots$ les nombres des molécules de chacun de ces corps entrant en réaction, on a toujours à une même température :*

$$\frac{p^n p'^{n'} \dots}{p_1^{n_1} p_1'^{n_1'} \dots} = \text{const.}$$

dont la dérivée logarithmique est :

$$n \frac{dp}{p} + n' \frac{dp'}{p'} \dots - n_1 \frac{dp_1}{p_1} - n_1' \frac{dp_1'}{p_1'} \dots = 0.$$

Si on désigne par $c c' \dots c_1 c_1' \dots$ les concentrations de chacun des corps (nombre de molécules du corps compris dans l'unité de volume, c'est-à-dire dans le volume normal 22^{lit},32)

$$c = \frac{p}{P},$$

P étant la pression totale du mélange

$$p = Pc,$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P} + \frac{dc}{c}.$$

équation précédente devient alors :

$$n' \dots - n_1 - n'_1 \dots \left) \frac{dP}{P} + n \frac{dc}{c} + n' \frac{dc'}{c'} \dots - n_1 \frac{dc_1}{c_1} - n'_1 \frac{dc'_1}{c'_1} \dots = 0.$$

mt

$$n + n' \dots - n_1 - n'_1 \dots = N,$$

$$N \frac{dP}{P} + \Sigma n \frac{dc}{c} = 0.$$

Remarquons que $N = N - N_1$; que le dP de (2) correspond au cas où le volume est seul variable, c'est-à-dire peut s'écrire $\frac{dP}{dv} dv$; que le dP de (1) correspond au cas où la température est seule variable, c'est-à-dire peut s'écrire $\frac{dP}{dt} dt$.

Multiplications (2) par AR et ajoutons (1) et (2) :

$$L \frac{dT}{T^2} + ARN \left(\frac{dP}{dv} dv + \frac{dP}{dt} dt \right) + AR \Sigma n \frac{dc}{c} = 0,$$

$$L \frac{dT}{T^2} + ARN \frac{dP}{P} + AR \Sigma n \frac{dc}{c} = 0.$$

Divisons par AR , qui en prenant pour unité le mètre et le kilogramme est égal à $\frac{0,002232 \times 10330}{425 \times 273} = \frac{1}{500}$, et intégrons; on a :

$$500 \int L \frac{dT}{T^2} + N \log P + \log \frac{c^n c'^{n'} \dots}{c_1^{n_1} c'_1^{n'_1} \dots} = \text{const.}$$

La seule mesure des éléments figurant dans cette formule permettra de déterminer la valeur de la constante.

Cette formule, proposée par M. Le Chatelier, est d'ailleurs équivalente à celles données par Gibbs et Van't Hoff; elle donne la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température.

En étudiant précédemment la décomposition de l'oxyde de carbone et celle de l'acide carbonique en présence du charbon (1), j'ai fait remarquer qu'aux températures de 650 et 800°, la limite de composition à laquelle on arrivait était la même. Il était intéressant de voir si les nombres trouvés expérimentalement vérifient la formule proposée.

L'équation de réaction est



1. Bull. Soc. chim. (3), t. 21, p. 269, 463, 465, 712 et 713.

Désignons par n n' n_1 les nombres de molécules correspondants CO_2 , C et CO; c c' c_1 les concentrations de CO_2 , C et CO; on a

$$n = 1, \quad n' = 0, \quad n_1 = 2, \\ N = 1.$$

En supposant L toujours constant et égal à -42 calorie remarquant que $P = 1$, la formule (3) devient :

$$-\frac{21000}{T} + \log \frac{c}{c_1^2} = \text{const.}$$

Calculons cette constante aux différentes températures de 800 et 925°.

A 650°,	T = 923°,	c = 0,61,	c ₁ = 0,39,
	et	const. =	-21,4.
A 800°,	T = 1073°,	c = 0,07,	c ₁ = 0,93,
	et	const. =	-22,2.
A 925°,	T = 1198°,	c = 0,04,	c ₁ = 0,96,
	et	const. =	-20,6.

La concordance des nombres trouvés est satisfaisante, et la naissance de cette constante ($-21^{\circ},4$, moyenne des trois) permettra de déterminer à une température donnée les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone pouvant exister simultanément dans un mélange gazeux résultant de l'action de l'acide carbonique sur le charbon. Le tableau suivant donne les résultats correspondant à des températures comprises entre 450 et 1050°

Températures.	c (CO ₂).	c ₁ (CO).
450° (calculé).....	0,98	0,02
500° (id.).....	0,95	0,05
550° (id.).....	0,89	0,11
600° (id.).....	0,77	0,23
650° (id.).....	0,61	0,39
650° (trouvé).....	0,61	0,39
700° (calculé).....	0,42	0,68
750° (id.).....	0,24	0,76
800° (id.).....	0,10	0,90
800° (trouvé).....	0,07	0,93
850° (calculé).....	0,06	0,94
900° (id.).....	0,035	0,965
925° (id.).....	0,03	0,97
925° (trouvé).....	0,04	0,96
950° (calculé).....	0,015	0,985
1000° (id.).....	0,007	0,993
1050° (id.).....	0,004	0,996

bleau nous montre que *pratiquement*, aux températures inférieures à 450°, il ne se forme pas d'oxyde de carbone, tandis qu'aux températures supérieures à 950°, la transformation de l'oxyde carbonique en oxyde de carbone est complète : résultats importants au point de vue du chauffage industriel par les gaz-

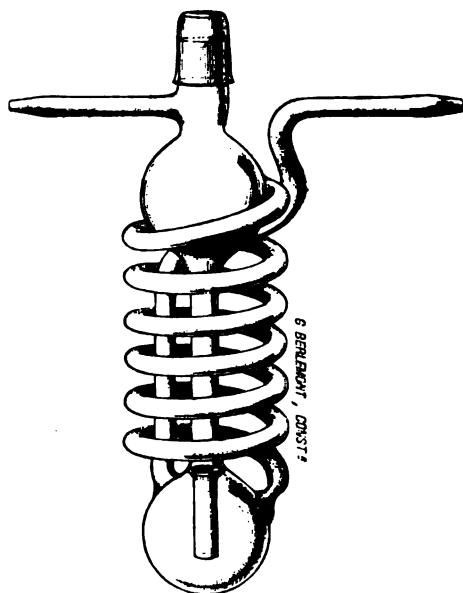
(Travail fait au Collège de France, laboratoire de
M. le professeur Le Chatelier.)

— Absorbant-laveur à gaz; par M. Armand GAUTIER.

Après d'un travail sur la composition des fumées et l'analyse chimique, travail que je publierai bientôt, j'ai étudié et fait construire divers laveurs permettant d'absorber plus ou moins complètement, grâce à une série de réactifs appropriés, les divers composants de ces fumées ou de ces gaz. Leur absorption est facile, du moins s'il ne s'agit pas d'une précision rigoureuse pour les divers gaz acides : carbonique, sulfureux, chlorhydrique, sulfhydrique, etc. Le problème est plus malaisé, lorsqu'il s'agit d'absorber des gaz qui, tels que l'oxyde de carbone, l'éthylène et les hydrocarbures, l'acétylène, le méthane, l'oxygène, etc. peuvent être dissous dans les fumées, ou être produits au cours des réactions. Beaucoup de ceux-ci ne s'absorbent que lentement ou difficilement, surtout quand ils ne sont contenus que pour quelques centièmes dans les mélanges gazeux à analyser, tel que serait l'air des fumées. Dans ces cas, on recourt le plus souvent à des laveurs multipliés, dispositif qui introduit les gaz étrangers dans ces laveurs, arrête par simple dissolution dans les laves employées, une partie des divers produits qu'il s'agit d'absorber, et rend presque irréalisable la détermination, par manque de précision, des poids dont ont augmenté chacun des laveurs successifs.

Un absorbant que j'ai imaginé pour répondre au besoin que je me suis fait d'une puissance d'absorption considérable, quoiqu'il ne nécessite qu'un petit volume de liqueur absorbante, ce qui élimine les erreurs dues aux solubilités des gaz circulant dans le réactif; il n'a qu'un faible volume qui peut être celui qui figure vue en grandeur naturelle représentée à la page suivante. Ce dispositif qui permet sa pesée à une fraction de milligramme et qui, il le faut, lorsqu'on se met d'autre part à l'abri des pertes de l'absorbant, du liquide absorbant.

C'est un absorbeur entièrement en verre essentiellement formé de deux boules d'une capacité à peu près égale, chacune de 10 cc environ, réunies par un large tube de 10 à 12 c. de long et par un serpentin tournant autour de ce tube. Par son bout inférieur, central pénètre dans la boule inférieure au haut de laquelle est soudé, et arrive presque jusqu'à son fond. Le petit serpent l'appareil part du milieu de la paroi latérale de la boule inférieure, tourne autour du tube central, et vient déboucher de côté dans la boule supérieure. Celle-ci se termine en haut par une tu



fermée d'un capuchon de verre bien rodé, tubulure qui porte également un ajustage servant à l'échappement des gaz. Lorsqu'on veut se servir de cet appareil, on remplit la boule inférieure un peu au delà, avec le liquide absorbeur (l'acide sulfurique ou l'anhydride, par exemple, s'il s'agit d'absorber l'éthylène) fait arriver le mélange gazeux dans la boule inférieure par le tube latéral qui, après avoir suivi parallèlement la direction du tube central, va se souder presque au haut de la boule inférieure. Le gaz pénétrant dans celle-ci par le tube latéral, s'accumule au haut de cette boule en repoussant le liquide absorbeur dans le serpentin où il commence à circuler, pour tomber ensuite dans la boule supérieure d'où il regagne l'inférieure grâce au

ral; mais, à un moment donné, le niveau du gaz qui arrive à la boule inférieure atteignant l'ouverture de ce serpentin, le s'y engage et en parcourt les spires. Grâce à un étranglement qu'à l'entrée du serpentin, le gaz ne pénètre dans ses spires par petites bulles successives, qui forment bientôt un chapelet de bulles gazeuses, séparées les unes des autres par de courtes ondes formées par le liquide absorbant. Celui-ci, retombant sans cesse de la boule supérieure dans l'inférieure, y fait naître momentanément un léger excès de pression qui, succédant à la dépression au passage de chaque bulle à l'entrée étranglée du serpentin, fait une oscillation continue qui fait pénétrer la liqueur absorbante dans les spires du serpentin par sections successives très fines, de volume comparable à chacune des bulles gazeuses mêmes. Bulles et liquide montent donc lentement à travers les spires, dont les surfaces sont ainsi baignées par le réactif absorbant continuellement renouvelé. Arrivé à l'extrémité supérieure du serpentin, le gaz s'échappe dans la boule supérieure, tandis que le liquide absorbant, plus ou moins usé au cours de cette circulation, se déverse dans cette même boule d'où il est ramené par le tube central à la partie la plus basse de la boule inférieure. On obtient donc ce triple résultat : 1° de laver le gaz aussi complètement et à l'état de bulles aussi fines que l'on veut, si l'étranglement du bas du serpentin est suffisant; 2° de le laver dans un liquide absorbeur dont les surfaces se brassent et se renouvellent sans cesse, liquide qui, après avoir circulé, retombe au fond du serpentin, tandis qu'un liquide absorbeur sans cesse renouvelé, usé par le gaz lui-même dans le serpentin, part du niveau supérieur de la boule du bas; 3° de laver ainsi les gaz avec une dépense minime de liquide absorbant. Avec un petit absorbeur de cette espèce contenant seulement 8 cc. de lessive de potasse à 1/3, nous avons pu laver et priver d'acide carbonique, mieux qu'avec un Liebig à 5 boules, suivi d'un long tube incliné, de 10 centimètres de long rempli de perles de verre imprégné de la même lessive, 150 à 200 litres d'air.

Avec cet appareil, les gaz circulent sous une faible pression maintenue par la somme des hauteurs, comptées suivant la verticale, de chacune des petites sections du liquide circulant, et augmentée des retards et tensions capillaires. En somme, pour un appareil de 10 centimètres de haut, la pression est de 8 à 9 centimètres d'eau; mais cette pression peut être réduite, presque à volonté qu'on le veut, sans diminuer le barbotement ni la puissance d'absorption, en augmentant le diamètre des spires du serpentin.

et diminuant proportionnellement la différence de niveau entre l'entrée et la sortie du gaz.

Grâce à sa puissance d'absorption, cet appareil permet d'unir facilement, et sans autre agitation que celle provenant de la circulation continue qui s'établit dans l'appareil, l'éthylène à l'acide sulfurique fumant, le gaz acétylène au bromure d'iode dissous dans l'eau. Il suffit, pour absorber rapidement l'oxygène par le pyrogallol alcalin, l'oxyde de carbone par le nitrate d'argent ammoniacal, ou le chlorure de palladium, même en présence d'un grand excès de gaz inerte, etc. Enfin et absorbeur a l'avantage de pouvoir être à chaque instant facilement pesé sur la balance de précision, de façon à permettre des contrôles successifs qui deviennent précieux surtout si la nature des gaz circulants vient à varier, comme dans les analyses continues de fumées. Cet appareil nous a rendu de grands services dans nos recherches sur l'air et les gaz de combustion.

**N° 30. — Sur l'analyse de l'eau de Jouhe, près Dôle (Jura);
par M. Paul BOURCET.**

Le village de Jouhe, qui se trouve à 4 kilomètres environ de la ville de Dôle, possède une source dont les vertus thérapeutiques sont très vantées dans la région. Le premier rapport fait sur cette source date de 1710 et fut écrit par Vuillemy, apothicaire à Dôle; en 1710 également, Claude Guillot publia un *Traité sur la vertu des eaux minérales de Jouhe*. En 1740, le médecin Normand, de Dôle, publia un petit livre à présent introuvable, *Analyse des eaux de Jouhe proche la ville de Dôle en Franche-Comté*. Le 10 août 1780, le Dr Bouvier adressa à la Société royale de médecine de Paris un mémoire en forme de lettre sur le même sujet, et en 1809 fut exécutée par Masson-Four, pharmacien à Auxonne, la seule analyse que l'on connaisse de ces eaux. Cette analyse, fort incomplète et très probablement inexacte, fut reproduite par l'*Annuaire des eaux de France* (1851-1854, p. 648). Comme on ne connaissait, en somme, rien de précis sur la qualité et la richesse saline de ces eaux, j'en ai repris l'analyse, dont les résultats font l'objet de cette note.

La source se trouve dans un pré voisin du village de Jouhe, à assez peu de distance de la route d'Auxonne à Dôle, dans un vallon marécageux, sorte de tourbière où croissent en abondance des roseaux et des joncs. Elle affecte la forme d'un orifice circulaire de soixante centimètres de diamètre environ; son débit ne saurait être apprécié, car le sol, qui est extrêmement poreux, s'en imprègne

lui laisser le temps de s'écouler. L'eau est limpide et possède très faible odeur sulfureuse; sa saveur est fade et légèrement e (d'où le nom de Puits de la Muyre, qu'on lui donnait autre-); sa température moyenne est de 12°,7 et sa densité est de 1,032 à cette température. De temps en temps, il se dégage de u qui est parfaitement calme et sans écoulement apparent, quel- s bulles gazeuses formées en majeure partie de gaz des marais l'acide carbonique, mais ce dégagement est extrêmement faible. n litre de cette eau laisse dégager 29^{cc},2 de gaz dissous quand la porte à l'ébullition. Ces gaz forment un mélange qui contient r 100 parties en volume :

Acide carbonique.....	29.85
Oxygène.....	7.32
Azote.....	61.16
Gaz des marais.....	2.17
	100.00

Et une trace d'hydrogène sulfuré.

cette eau laisse, par évaporation et dessiccation, un résidu de 8347, dont la composition est la suivante :

Chlorure de sodium.....	1,3203 ^{gr}
Chlorure de magnésium.....	0,2596
Bicarbonate de magnésie.....	0,0105
Sulfate de chaux.....	0,9973
Bicarbonate de chaux.....	0,2498
Carbonate de fer.....	0,0004
Silice.....	0,0097
Iode.....	traces
	2,8476

Malgré l'opinion locale, cette source n'est pas sulfureuse, la faible eur d'hydrogène sulfuré qu'elle possède provient d'une légère composition du sulfate de chaux par les matières organiques, au lieu desquelles elle s'écoule. L'eau de Jouhe est, en somme, une a chlorurée sodico-magnésienne froide et assez peu minéralisée.

31. — Remarque sur la cryoscopie du rhamninoe et l'acide rhamnino-trionique de MM. Tanret; par M. PONSOT.

Dans la séance du 28 juillet dernier, après avoir présenté à la société quelques explications relatives à un de mes mémoires, je mais constater qu'il y avait dans la détermination des poids molé- laires par la cryoscopie un empirisme regrettable et qu'une étude complète des anomalies serait très utile.

Je faisais remarquer qu'en employant différents dissolvants, on ne trouvait pas toujours le même poids moléculaire pour un corps donné; que de plus, un grand nombre de corps présentent dans les dissolvants un coefficient d'abaissement si variable que ce coefficient peut prendre des valeurs multiples de sa valeur minimum alors, tantôt le poids moléculaire vrai correspond à une forte concentration, tantôt, au contraire, à une dilution infinie.

Les récentes mesures de MM. Tanret sur le rhamninoxe et l'acide rhamninoxytrionique nous fournissent deux nouveaux exemples d'un coefficient d'abaissement très variable avec la concentration ainsi que les expérimentateurs l'ont fait remarquer (*Bulletin* du 20 décembre). Mais ils ont arrêté leurs mesures à la concentration minimum de 1 0/0 pour laquelle le coefficient d'abaissement moléculaire 18,88 indique que le poids moléculaire déterminé par des considérations chimiques est *presque exactement* celui calculé par la cryoscopie.

I. — Il me semble qu'ils auraient dû opérer aussi à des concentrations plus faibles que 1 0/0, car les mesures qu'ils ont effectuées permettent de croire qu'à ces concentrations, ils auraient obtenu des abaisséments moléculaires bien plus petits que 18,88. Représentons, en effet, la courbe des abaisséments moléculaires avec les concentrations pour abscisses : traçons les sécantes à cette courbe passant par les points déterminés expérimentalement, et cherchons l'ordonnée à l'origine de chaque sécante, nous trouvons

Courbe		
	du rhamninoxe.	de l'acide rhamninoxytrionique.
Observations 1 et 2.....	21.88	24.95
— 2 et 3.....	21.72	24.40
— 3 et 4.....	18.88	20.33
— 4 et 5.....	15.10	11.10

Si donc, aucune de ces deux courbes ne présente de point d'inflexion, pour les concentrations inférieures à 1 0/0, il est certain que l'abaissement moléculaire limite est inférieur à 15,10 et 11,10; il est très probable qu'il est plus voisin de la moitié de 18,88 que de 18,7.

La supposition que je fais est très vraisemblable, à cause de l'allure régulière de chaque courbe : son contrôle par l'expérience me paraît donc indispensable.

De plus, il eût été intéressant de faire des déterminations cryoscopiques avec des abaisséments voisins de 1° (si c'est possible). On admet que des déterminations faites dans ces conditions donner

un abaissement moléculaire très voisin de l'abaissement moléculaire limite; je crois qu'on trouverait une nouvelle exception.

II. — Dans la plupart des travaux de chimie, quand on fait intervenir la cryoscopie pour confirmer le choix d'un poids moléculaire, on ne fait qu'une seule détermination, ou on ne donne que les résultats d'une seule détermination faite avec un abaissement voisin de 1° : d'après l'exemple que je viens d'analyser, joint à beaucoup d'autres, on conviendra qu'une telle confirmation est illusoire ou tout au moins insuffisante.

N° 32. — Sur les sulfures de molybdène; par M. Marcel GUICHARD.

Les combinaisons du soufre et du molybdène connues jusqu'ici sont au nombre de trois : le tétrasulfure MoS_4 , le trisulfure MoS_3 , enfin, le bisulfure MoS_2 .

Le *tétrasulfure* dont la composition paraît bien établie par les analyses de G. Krüss (1) mériterait cependant de nouvelles recherches. Le *trisulfure* s'obtient aisément par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur un molybdate, puis précipitation par l'acide chlorhydrique. Le *bisulfure* se forme, en particulier, par l'action de la chaleur sur le trisulfure; il existe dans la nature et constitue la molybdénite.

Nos recherches ont porté particulièrement sur le bisulfure de molybdène et le bisulfure naturel et nous ont permis d'isoler un quatrième sulfure, le sesquisulfure de molybdène cristallisé.

I. — Bisulfure.

Dans le but d'obtenir des quantités assez considérables de bisulfure de molybdène, nous avons examiné les modes de formation de ce corps, afin d'en tirer une méthode de préparation rapide et simple de sulfure pur.

La formation du bisulfure à partir du trisulfure, par perte de soufre, sous l'influence de la chaleur, ne convient pas, car le trisulfure est un précipité difficile à laver et à sécher.

Scheele a obtenu le bisulfure par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'acide molybdique; mais l'acide molybdique pur, exempt de bioxyde est long à préparer, et, d'autre part, d'après Stanberg et Struve (2) il est difficile d'obtenir une transformation

1) Liebig's Ann., 1884, t. 225, p. 40.

2) STANBERG et STRUVE, Sur quelques combinaisons du molybdène (*Journ. prakt. Ch.*, 1848, t. 44, p. 257).

complète de l'acide molybdique en bisulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Dans leur méthode d'extraction de l'acide molybdique du molybdénite, Svanberg et Struve obtiennent du bisulfure in pur par l'action, au four à vent, du soufre sur le molybdate de potasse pur. Ils purifient ce sulfure par l'eau chaude, le carbonate de potasse et l'acide chlorhydrique.

En 1889, de Schulten (1) a obtenu de petites quantités de bisulfure en cristaux microscopiques, en fondant du carbonate de soude avec du soufre, et ajoutant ensuite peu à peu de l'anhydride molybdique.

Enfin, en 1895, H. Arctowsky (2) a montré qu'il se forme du bisulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur le perchlorure en vapeur. Nous avons constaté que le sulfure ainsi obtenu renferme une petite quantité de chlore, même après avoir porté au rouge dans le courant d'hydrogène sulfuré.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté aux deux préparations suivantes, qui donnent l'une le bisulfure cristallin, l'autre le bisulfure amorphe.

Bisulfure cristallisé. — On fait un mélange de 150 gr. de carbonate de potasse, 310 gr. de soufre et 200 gr. de bioxyde de molybdène obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque. Ce mélange est chauffé en creuset au four à gaz Perrot et maintenu une demi-heure à la température maxima que peut produire le four. Après refroidissement, le culot, formé de polysulfure de molybdène, de sulfomolybdate de potassium et de bisulfure est traité par l'eau qui laisse insoluble le bisulfure cristallisé. Le poids résiduel est de 80 gr.

Si l'on substitue au bioxyde de molybdène le molybdate d'ammoniaque, en faisant un mélange de 150 gr. de carbonate de potasse, 280 gr. de soufre et 200 gr. de molybdate d'ammoniaque, le rendement est moins élevé, mais le sulfure est très bien cristallisé; nous avons ainsi obtenu des paillettes de plusieurs mm. de forme hexagonale et de couleur gris bleu, rappelant la molybdénite naturelle. L'analyse de ce bisulfure donne :

	I.	II.	Calculé pour MoS_2 .
Molybdène 0/0.....	59.96	59.85	60.00
Soufre 0/0.....	40.19	»	40.00

(1) DE SCHULTEN, Reproduction artificielle de la molybdénite (*Bull. de la Société minéralogique de France*, 1889, t. 12, p. 545).

(2) H. ARCTOWSKY, Doubles décompositions entre composés gazeux (*J. anorg. Ch.*, 1895, t. 8, p. 213).

La préparation donne donc du bisulfure cristallisé, mais elle n'est pas avantageuse, parce qu'une partie du molybdène passe à l'état de sulfomolybdate alcalin.

sulfure amorphe. — Pour obtenir facilement le bisulfure pur, nous opérons de la façon suivante : 50 gr. de molybdène d'ammoniaque cristallisé, pulvérisé finement, sont mélangés à 100 gr. de soufre; le mélange est tassé dans un creuset n° 9 avec son couvercle dans un creuset n° 14. L'intervalle entre les deux creusets est rempli de noir de fumée. On chauffe le tout sur un Perrot pendant une heure.

Le sulfure ainsi produit renferme encore une très petite quantité d'oxygène, ainsi que le montre son analyse : molybdène 0/0 60.21, soufre 37.69. Calculé pour MoS_2 60 et 40. On le mélange de nouveau avec son poids de soufre, et on le chauffe une seconde fois dans les mêmes conditions. On obtient alors le bisulfure parfaitement pur. L'analyse donne :

	I.	II.	Calculé.
Molybdène 0/0.....	59.70	60.01	60.00
Soufre 0/0.....	40.53	»	40.00

Dans cette préparation, la totalité du molybdène est transformée en bisulfure gris bleu pulvérulent.

Si l'on remplace le molybdate d'ammoniaque par le bioxyde de molybdène, on n'arrive pas à la sulfuration complète.

Propriétés. — Nous avons repris l'étude de quelques propriétés du bisulfure de molybdène.

La densité du bisulfure cristallisé a été trouvée égale à 4,80. Les densités déterminées par divers auteurs pour le molybdène naturel varient entre 4,4 et 4,9. De Schulten a trouvé pour le molybdénite qu'il a reproduite artificiellement 5,06 à 15°. La densité du bisulfure amorphe que nous avons préparé est 4,88 à 14°. L'action du chlore et du brome, de l'oxygène sur le bisulfure est connue depuis longtemps. Le fluor attaque le bisulfure cristallisé et le bisulfure amorphe avec incandescence, le premier en chauffant légèrement, le second à froid. Le soufre en dissolution dans le hydrate d'ammoniaque ou le chlorure de soufre, ne se combine pas au bisulfure, en tube scellé à 200°. Le phosphore est également sans action à la température de ramollissement du verre. L'acide borhydrique gazeux sec n'agit pas au rouge.

Von den Pfordten (1) a montré que le bisulfure chauffé fortement

(1) VON DEN PFORDTEN, Réduction du sulfure de molybdène (*D. ch. G.*, 1886, t. 17, p. 731).

dans un courant d'hydrogène sec est complètement transformé en métal. Nous avons cherché si, par l'action ménagée de l'hydrogène, il était possible d'obtenir un sous-sulfure avant d'arriver au métal. L'hydrogène commence à agir sur le bisulfure cristallisé un peu avant le rouge. La réduction est encore très lente un peu au-dessous du point de ramollissement du verre. En 30 heures, 0^r,123 de bisulfure ont perdu, peu à peu, à cette température (1) 25.20 0/0 du poids primitif. Or, le bisulfure, en se transformant en sesquisulfure ou en protosulfure doit perdre 10 0/0 de son poids dans un cas, 20 0/0 dans l'autre. Il semble donc que, à la plus basse température à laquelle la réduction par l'hydrogène commence à être sensible, cette action se poursuive peu à peu jusqu'au métal, sans s'arrêter à un sous-sulfure. Nous reviendrons plus loin sur cette action de l'hydrogène.

Enfin nous avons étudié l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène et cette action nous a donné des résultats intéressants. Elle nous a conduit à isoler le sesquisulfure de molybdène et à la préparation du molybdène fondu à partir de la molybdénite.

II. — *Sesquisulfure cristallisé.*

Les expériences faites en vue d'étudier l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène, ont porté soit sur le bisulfure cristallisé, soit sur le bisulfure amorphe. Les poids de matière employée ont varié de 30 à 60 gr.

Au four à vent, alimenté par du charbon de cornue, le bisulfure de molybdène amorphe, fortement chauffé dans un creuset de porcelaine entouré d'une double brasque de charbon, devient brillant et cristallin, mais ne présente pas trace de fusion; de plus, le creuset de porcelaine est fortement attaqué et le sulfure se trouve mélangé d'une assez grande quantité d'impuretés.

Pour effectuer aisément un grand nombre d'expériences à des températures très élevées, nous avons employé le four électrique de M. Moissan.

La plupart de nos essais ont été faits à l'aide d'un four à tube de charbon chauffé par un arc de 900 ampères et 50 volts. Les temps de chauffe ont varié de 2 à 4 minutes.

Pour quelques essais, afin d'éviter le contact du charbon, le sulfure était placé directement dans la cavité d'un petit four élec-

(1) Il faut remarquer qu'il est difficile de maintenir très constantes, pendant un grand nombre d'heures, une température élevée sur une grille à gaz.

trique et chauffé de 20 à 40 minutes avec un arc de 45 ampères et 50 volts.

Lorsque le bisulfure de molybdène a été chauffé jusqu'à fusion, il a perdu une partie de son soufre et l'on obtient des masses à cassure gris métallique, ne rayant pas le verre, et se polissant facilement à la lime formées par l'enchevêtrement d'un grand nombre d'aiguilles cristallines. On trouve souvent à l'intérieur des cavités tapissées d'aiguilles facilement détachables.

La teneur en soufre de ces masses cristallines est très variable, comme le montrent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Soufre 0/0.....	29.3	20.24	17.84	22.5

Ces variations tiennent à ce que le sous-sulfure formé est dissoluble à une température peu supérieure à la température à laquelle il prend naissance, par dissociation du bisulfure lui-même. Les masses fondues obtenues doivent être considérées comme formées par des aiguilles de sous-sulfure unies par du molybdène métallique.

Pour isoler le sous-sulfure, il suffit de traiter un culot bien cristallisé par l'eau régale étendue et froide, qui dissout le molybdène non combiné ; les aiguilles devenues libres se détachent et on les lave et sèche à 110°. Ces aiguilles, qui ont souvent plusieurs millimètres de long, sont gris d'acier, un peu plus dures que la molybdénite ; leur densité à 15° est 5,9. Elles sont constituées par un sesquisulfure de molybdène Mo^2S^3 , comme le démontrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour Mo^2S^3 .
Molybdène 0/0.....	66.85	66.33	66.58	66.14	66.66
Soufre 0/0	32.63	"	32.92	"	33.33

Propriétés. — Le fluor attaque le sesquisulfure de molybdène légèrement chauffé avec incandescence. Le chlore le transforme avant le rouge, en pentachlorure de molybdène et chlorure de soufre. Le brome l'attaque également, mais à température plus élevée.

L'iode ne donne aucune action au point de fusion du verre.

L'oxygène produit, au-dessous du rouge, une vive incandescence ; la chaleur dégagée suffit pour faire fondre l'acide molybdique formé. A l'air, le sesquisulfure, porté au rouge sur une lame de platine, se recouvre de bioxyde brun-violet qui se transforme

ensuite en acide molybdène volatil; finalement il ne reste aucun résidu. Les oxydants énergiques, tels que le chlorate de potasse, l'azotate de potasse, le bioxyde de plomb réagissent sur le sesquisulfure avec un vif dégagement de chaleur et production de lumière.

Le soufre en vapeur, entraîné par un courant d'acide carbonique sur le sesquisulfure porté au rouge, le transforme en bisulfure gris bleu, sans changement de forme cristalline.

Une expérience quantitative nous a donné une augmentation de 10,88 0/0 du poids du sulfure employé. Théoriquement, le sesquisulfure doit absorber 11,11 0/0 de son poids de soufre pour se transformer en bisulfure. La transformation est donc totale. C'est la réaction inverse de celle qui a donné naissance au sesquisulfure par dissociation du bisulfure.

Le phosphore ne déplace pas le soufre du sesquisulfure ou rouge.

L'eau agit seulement à l'état de vapeur surchauffée; au rouge, il y a formation lente d'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique gazeux ou dissous ne produit aucune attaque de ce sulfure. L'acide sulfurique n'a de même aucune action.

L'acide azotique concentré produit une vive attaque à chaud, avec formation d'acides molybdique et sulfurique. L'eau régale concentrée agit de même. L'eau régale et l'acide azotique dilués n'ont pas d'action à froid. La potasse fondue l'attaque peu à peu. Nous avons montré plus haut que, par réduction du bisulfure, à la plus basse température possible, on n'obtient que du molybdène, la réduction ne s'arrêtant pas au sesquisulfure. En étudiant la réduction par l'hydrogène du sesquisulfure cristallisé, nous avons constaté qu'elle se produit dans les mêmes conditions que celle du bisulfure: deux nacelles ont été placées à côté l'une de l'autre dans un tube de porcelaine chauffé à la température maxima d'une grille à gaz et traversé par un courant rapide d'hydrogène sec; après 5 heures, l'une des nacelles qui renfermait du bisulfure (0° , 102) avait perdu 15 0/0 de son poids; l'autre renfermant du sesquisulfure (0° , 192) avait perdu 12 0/0. On voit que les deux sulfures sont sensiblement réduits avec la même rapidité, à une même température; il est donc impossible de préparer le sesquisulfure par réduction du bisulfure dans l'hydrogène.

Le sesquisulfure de molybdène, maintenu quelque temps à la haute température de l'arc électrique, se dissocie entièrement en donnant du molybdène métallique fondu.

Au contact du charbon, ce métal forme le carbure défini Mo^3C décrit par M. Moissan (1).

De sorte que, si le bisulfure lui-même est maintenu assez longtemps à très haute température, il donne directement du molybdène carburé, sans que l'action s'arrête au sesquisulfure.

En résumé, nous avons obtenu, par l'action d'une température très élevée sur le bisulfure de molybdène, un sesquisulfure cristallisé; le nouveau sulfure peut, dans la vapeur de soufre, au rouge, redonner le bisulfure.

On sait que le bisulfure peut être obtenu d'autre part en portant le trisulfure à une température inférieure au rouge. Le bisulfure est donc le sulfure stable au voisinage du rouge.

Le sesquisulfure se dissocie lui-même à une température voisine de celle où il se forme et donne du molybdène métallique. Il n'y a donc pas de sulfure de molybdène stable à très-haute température.

On voit donc que si l'on part du trisulfure MoS_3 , on peut obtenir, par des dissociations successives, à des températures de plus en plus élevées, d'abord le bisulfure MoS_2 , puis le sesquisulfure Mo_2S_3 , enfin, le métal désulfuré.

Le sesquisulfure correspond au sesquioxyde qui est la combinaison la moins oxygénée du molybdène.

III. — *Molybdénite. Préparation du molybdène.*

L'intérêt qui s'attache à la molybdénite vient de ce qu'elle constitue le minerai le plus abondant et le plus pur du molybdène.

Nos expériences ont porté sur un échantillon de molybdénite de Suède. Il se présente en morceaux foliacés à aspect graphitique, de couleur gris bleu. Il renferme, outre le soufre et le molybdène, une petite quantité d'impuretés : fer, silicium, traces de manganèse et de selenium. Le selenium y a été découvert de la manière suivante : 20 grammes de molybdénite sont grillés dans un tube traversé par un courant d'oxygène ; le soufre et le selenium sont transformés en anhydride sulfureux et selenieux ; dans les parties froides du tube, l'anhydride selenieux est réduit par l'anhydride sulfureux, et il se fait un anneau rouge de selenium. Si l'on fait passer les gaz dans l'eau, il se produit, en outre, un précipité rouge.

(1) H. MOISSAN, Préparation et propriétés du molybdène pur fondu (C. R., t. 120, p. 1320).

de selenium. La composition de cette molybdénite est la suivante :

Molybdène 0/0.....	59.5	60.05
Soufre 0/0.....	39.07	38.8
Fer 0/0.....	0.9	0.6
Silicium 0/0.....	0.4	"

Action de la chaleur sur la molybdénite.—Lorsqu'on chauffe la molybdénite dans un tube de charbon, au four électrique de M. Moissan, avec un arc de 350 ampères et 60 volts, il se produit déjà un dégagement de soufre et les morceaux de molybdénite perdent leur brillant; quelques-uns présentent des traces de fusion; avec un arc de 900 ampères et 50 volts, en deux minutes, il y a fusion de la molybdénite avec dégagement abondant de soufre; les morceaux conservent grossièrement la forme qu'ils avaient avant la chauffe; ils ont une cassure cristalline et renferment des géodes garnies d'aiguilles de sesquisulfure. Dans les mêmes conditions, en chauffant trois minutes, le sesquisulfure lui-même est dissocié, et la décomposition est presque complète. Le métal produit renferme encore du soufre. Enfin, en cinq minutes, le métal formé se sature de carbone qui chasse les dernières portions du soufre. La fonte obtenue ne renferme plus ni soufre ni silicium; la quantité relative de fer a un peu augmenté ainsi que le montrent les analyses suivantes :

Molybdène 0/0.....	91.3	91.8	"
Fer 0/0.....	2.1	2.1	"
Carbone total 0/0.....	7.2	6.64	"
Graphite 0/0.....	"	"	1.09

Il est donc facile d'obtenir, par traitement direct de la molybdénite naturelle au four électrique, un métal ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer. Ce fer, du reste, ne modifie pas beaucoup ses propriétés; M. Moissan (1) a, en effet, montré que le molybdène comme le fer, peut se cémenter au contact du carbone, que la fonte de molybdène peut être affinée superficiellement, par contact avec le bioxyde, à une température inférieure à son point de fusion. Enfin le métal cémenté peut acquérir une grande dureté par la trempe.

La préparation du molybdène que nous donnons pourra donc être utilisée avec avantage le jour où le molybdène aura quelques applications.

(1) H. MOISSAN, Préparation et propriétés du molybdène pur fondu (*C. R.*, t. 120, p. 1320; *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 606).

IV. — *Méthodes d'analyse.*

Pour doser le soufre et le molybdène dans les sulfures de molybdène, nous avons employé la méthode suivante qui donne des résultats satisfaisants. Le sulfure est attaqué par l'acide azotique ou par fusion avec l'azotate de potasse et le carbonate de soude. Dans les deux cas, le molybdène est transformé en acide molybdique et le soufre en acide sulfurique. L'acide azotique est détruit par évaporation avec l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique. L'acide molybdique reste en solution; on élimine ensuite l'excès de chlorure de baryum par le moins possible d'acide sulfurique, puis, après filtration, on additionne la liqueur d'acétate d'ammoniaque en excès, et on précipite l'acide molybdique par l'acétate de plomb à chaud. L'acétate d'ammoniaque empêche toute précipitation de chlorure et de sulfate de plomb. L'acide sulfurique et l'acide molybdique sont ainsi pesés sous forme de sulfate de baryte et de molybdate de plomb.

Pour doser le molybdène seul dans un sulfure de molybdène, il suffit de l'oxyder par l'acide azotique, d'évaporer à sec la liqueur après que l'attaque est terminée, et de calciner l'acide molybdique en-dessous du rouge pour chasser l'acide sulfurique. On pèse l'anhydride molybdique obtenu. Lorsque le sulfure est très facile à oxyder à l'air, on peut encore le transformer en anhydride molybdique par simple grillage à basse température; le grillage se produit quelquefois avec incandescence, et, dans ce cas, il peut y avoir des pertes par volatilisation d'anhydride molybdique.

L'analyse de la molybdénite naturelle a été faite de la façon suivante. On attaque la molybdénite par l'azotate de potassium fondu, en évitant d'élever la température, car la réaction devient facilement incandescente. Après attaque, on dissout dans l'eau, on évapore à sec en présence d'acide chlorhydrique. On reprend par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qui laisse très peu de silice (1). Dans la liqueur, on précipite le fer par l'ammoniaque, puis le soufre par le chlorure de baryum.

Le molybdène est dosé, après attaque par l'azotate de potasse, par précipitation au moyen de l'azotate mercurieux ou plus simplement par l'acétate de plomb, en présence d'acétate d'ammoniaque en excès.

(1) Cette silice peut retenir un peu d'acide molybdique et son poids est un peu élevé.

On peut aussi griller la molybdénite dans un courant d'oxygène au rouge vif; l'acide molybdique se sublime dans le tube, et il reste un résidu de fer et de silice. On dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque, on évapore le molybdate d'ammoniaque à sec et on le décompose par une légère calcination à une température inférieure au rouge. Le molybdène est ainsi dosé sous forme d'anhydride molybdique. Les fontes de molybdène, exemptes de soufre, obtenues par la dissociation de la molybdénite ont été analysées en les brûlant après pulvérisation, dans un courant d'oxygène; l'acide carbonique formé était absorbé dans des tubes à potasse pesés, ce qui donnait le carbone total. L'acide molybdique sublimé était recueilli par l'ammoniaque et transformé en molybdate de plomb, le fer restait sous forme d'oxyde dans la nacelle où se trouvait la fonte. Le graphite se dose en attaquant la fonte par l'acide azotique; il reste insoluble et on le pèse sur filtre taré.

(Travail fait au laboratoire des Hautes-Études de M. Moissan.)

N° 33. — Sur la production de sels de bismuth cristallisés; par M. A. de SCHULTEN.

PREMIÈRE PARTIE

L'*oxychlorure de bismuth* BiOCl a été obtenu cristallisé en « paillettes blanches d'un éclat micacé » par Jacquelain en dirigeant un courant de vapeur d'eau dans le chlorure de bismuth maintenu en fusion (1). Je prépare des cristaux de ce corps par le procédé suivant. On dissout 3 gr. d'oxyde de bismuth dans 300 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1.05, on chauffe à l'ébullition et on ajoute 2.5 litres d'eau bouillante, puis on filtre, on chauffe la liqueur filtrée jusqu'à ce que tout le précipité soit redissous et on laisse refroidir. Au bout de 24 heures, il s'est formé des cristaux d'*oxychlorure de bismuth* qu'on lave avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure. L'analyse des cristaux a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour BiOCl .
Bi.....	80.38	80.21
Cl.....	13.61	13.64
O.....	6.01 (par diff.)	6.15
	100.00	100.00

Chauffés au rouge vif, les cristaux fondent en un verre cristallin, avec dégagement de vapeurs de chlorure de bismuth.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, t. 66, p. 113.

L'oxychlorure de bismuth est en cristaux quadratiques, incolores et limpides. On observe les faces p (001) et $b^{1/2}$ (111). Les cristaux sont à un axe et négatifs. Leur densité est 7,717 à 15°. Le volume moléculaire est ainsi égal à 33,7.

L'oxybromure de bismuth BiOBr s'obtient à l'état cristallisé de la manière suivante. On dissout 3 gr. d'oxyde de bismuth dans 50 cc. d'acide bromhydrique de densité 1,38, on chauffe la liqueur à l'ébullition, on ajoute 1500-1600 cc. d'eau bouillante et on chauffe jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous. Par le refroidissement de la solution, il se forme une petite quantité d'oxybromure de bismuth bien cristallisé. On lave les cristaux avec de l'eau acidulée par de l'acide bromhydrique, puis avec de l'eau pure. L'analyse des cristaux a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour BiOBr .
Bi.....	68.43	68.48
Br.....	26.24	26.26
O.....	5.34 (par diff.)	5.26
	100.00	100.00

Chauffés au rouge vif, ces cristaux fondent en un verre cristallin avec dégagement de vapeurs de bromure de bismuth.

L'oxybromure de bismuth est en cristaux quadratiques, incolores et limpides. On observe les mêmes faces que chez l'oxychlorure. Les cristaux sont à un axe et négatifs. Leur densité est 8,082 à 15°. Le volume moléculaire est ainsi égal à 37,7.

L'oxyiodure de bismuth BiOI s'obtient à l'état cristallisé de la manière suivante. On dissout 0,250 gr. d'oxyde de bismuth dans 40 cc. d'acide iodhydrique de densité 1,2, on dilue la solution avec 6 litres d'eau froide et on chauffe la liqueur au bain-marie. A mesure que la température s'élève, il se produit de beaux cristaux d'oxyiodure de bismuth. On lave les cristaux avec de l'eau pure. Dans la préparation de l'oxyiodure de bismuth, il est indispensable d'employer un grand excès d'acide iodhydrique, pour éviter la formation de cristaux noirs d'iodure de bismuth, par l'action ultérieure de l'eau. L'analyse des cristaux a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour BiOI .
Bi.....	59.44	59.34
I.....	35.76	36.11
O.....	4.80 (par diff.)	4.55
	100.00	100.00

Chauffés au rouge, les cristaux fondent en se décomposant.

L'oxyiodure de bismuth est en cristaux quadratiques, limpide d'une belle teinte cuivrée. Leurs faces sont les mêmes que celles signalées chez le composé chloré correspondant. Les cristaux sont à un axe et négatifs. Leur densité est 7,922. Le volume moléculaire est ainsi égal à 44,4.

N° 34. — Production des carnallites iodées de potassium et d'ammonium; par M. A. de SCHULTEN.

On obtient ces carnallites si, dans la préparation des carnallites bromées, que j'ai décrites auparavant [*Bull. Soc. Chim.* (3). t. 4 p. 166, 1897], on remplace les bromures par des quantités équivalentes d'iodures.

Pour préparer la carnallite iodée de potassium, on abandonne une solution mixte de 8 gr. d'iodure de potassium et 200 gr. du sel $MgI^2 + 6H^2O$ à l'évaporation lente dans le vide sur l'acide sulfurique. Les cristaux, pressés entre des papiers à filtrer et desséchés sur l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse les nombres suivants qui conduisent à la formule $KI, MgI^2 + 6H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
K	7.34	7.09
Mg	4.36	4.42
I	69.00	68.93
H ² O	19.43	19.56
	100.13	100.00

L'eau a été déterminée par la calcination de la matière avec un grand excès d'oxyde de plomb.

La carnallite iodée est en prismes aplatis offrant, comme la carnallite bromée, les faces p (001) et m (110). Les angles sont 90° ou voisins de 90°. Les cristaux étant très hygroscopiques, n'ai pas pu mesurer ces angles exactement.

La densité des cristaux est 2,547 à 15°. Le volume moléculaire est ainsi égal à 217.

La carnallite iodée d'ammonium s'obtient par l'évaporation, dans le vide, sur l'acide sulfurique, d'une solution renfermant 15 g d'iodure d'ammonium et 125 gr. du sel $MgI^2 + 6H^2O$. L'analyse d

cristaux a donné les nombres suivants qui conduisent à la formule $AzH^4I, MgI^2 + 6H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
AzH ⁴	3.39	3.40
Mg	4.64	4.59
I	71.46	71.67
H ² O	20.19	20.34
	99.68	100.00

L'eau a été déterminée, comme dans l'analyse du composé bromé correspondant (*loc. cit.*).

L'aspect et les propriétés cristallographiques de la carnallite iodée d'ammonium sont les mêmes que celles signalées par moi chez la carnallite iodée de potassium. Les cristaux sont très hygroscopiques.

La densité des cristaux est 2,346 à 15°. Leur volume moléculaire est ainsi égal à 226.

N° 35. — Sur la production de vanadinites de cadmium; par M. A. de SCHULTEN.

Dans un travail sur les phosphates et les arsénates de cadmium [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 1, p. 472, 1889], j'ai montré que ce métal donne des apatites et des arsénio-apatites. Cela étant, j'ai voulu essayer si le cadmium fournit aussi des vanadinites. J'ai obtenu, en effet, un chlorovanadate et un bromovanadate de cadmium appartenant à la famille des vanadinites.

Vanadinite chlorée de cadmium. — Pour préparer ce corps on fond 50 gr. de chlorure de cadmium avec 4 gr. de carbonate de cadmium et 1,4 gr. d'anhydride vanadique. Par le refroidissement de la masse fondue, il se forme des aiguilles très fines de vanadinite de cadmium qu'on sépare par un lessivage à l'eau. En diminuant la quantité de chlorure de cadmium, dans cette expérience, on obtient des cristaux un peu plus volumineux, mais qui sont souillés par des impuretés. On peut purifier les cristaux en les traitant par l'acide acétique étendu. Toutefois les cristaux sont un peu attaqués par ce traitement. L'analyse des cristaux a donné les nombres suivants qui conduisent à la formule $3Cd^2(VO^4)^2.CdCl^2$:

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	3.69	3.76
Cd.....	59.95	59.51
V ² O ⁵	29.01	29.08
O.....	7.35 (par diff.)	7.65
	100.00	100.00

Les cristaux se dissolvent facilement dans les acides étend. Chauffés au rouge, ils fondent avec dégagement de chlorure de cadmium. Dans la masse refroidie, on observe des cristaux prismatiques qui sont probablement de la vanadinite régénérée.

La vanadinite chlorée de cadmium se présente en longs prismes hexagonaux, offrant des extinctions longitudinales. Ils sont négatifs. Leur densité est 5,264 à 15°.

Vanadinite bromée de cadmium. — On obtient ce corps si, dans la préparation de la vanadinite chlorée, que je viens de décrire, on remplace le chlorure de cadmium par la même quantité de bromure de cadmium. La vanadinite bromée de cadmium cristallise plus facilement que la vanadinite chlorée. L'analyse des cristaux donnés les nombres suivants qui conduisent à la formule $3\text{Cd}^3(\text{VO}^4)^3, \text{CdBr}^3$:

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	7.59	8.10
Cd.....	56.98	56.83
V^2O^5	27.48	27.77
O.....	7.95 (par diff.)	7.30
	100.00	100.00

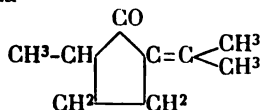
Les propriétés chimiques, cristallographiques et optiques de la vanadinite bromée de cadmium sont les mêmes que celles signalées par moi chez le composé chloré correspondant. Sa densité est 5,456 à 15°.

Par la fusion du carbonate de cadmium et de l'anhydride vanadique avec un grand excès d'iodure de cadmium, j'ai obtenu une petite quantité de cristaux ayant l'aspect des vanadinites ci-dessus décrites. Ces cristaux qui contiennent de l'iode, de l'acide vanadique et du cadmium, sont probablement de la vanadite iodée de cadmium. Je n'ai pas pu enlever les impuretés qui souillent ces cristaux, sans que ceux-ci fussent fortement attaqués.

N° 36. — Synthèse de dérivés du cyclopentane à l'aide de l'acétate d'éthyle (II). Synthèse totale de la phorone de l'acétate camphorique; par M. L. BOUVEAULT.

La phorone du camphre, qu'il ne faut pas confondre avec celle de l'acétone, a été obtenue pour la première fois par Laurent [*A. Phys. Chim.* (2), t. 65, p. 329], puis par Gerhardt et Lièss-Boden [*Comptes rendus des travaux de chimie*, 1849, p. 385], et enfin, plus récemment, étudiée par MM. W. Kœnigs et A. Eppens [*D. ch.*

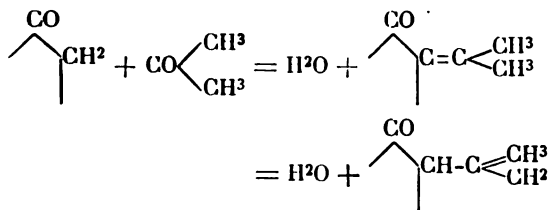
i. 25, p. 260 et 810; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 10, p. 934]. Le résultat de leurs recherches a conduit ces derniers à représenter la phorone par le schéma



qui a été généralement adopté.

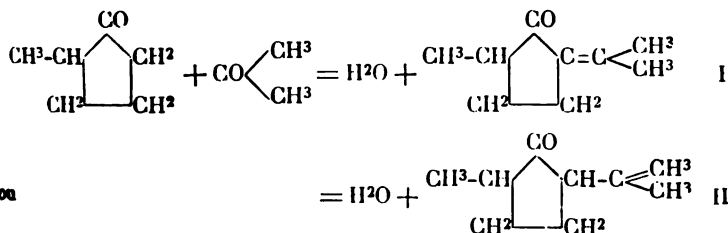
Je viens apporter en faveur de cette formule de constitution, un argument décisif qui est la synthèse totale de la phorone.

On sait que les cétones contenant le groupement $\text{-CO-CH}_2\text{-}$ jouissent de la propriété de se condenser avec l'aldéhyde benzylique, que ce groupement $\text{-CO-CH}_2\text{-}$ appartienne à une chaîne longue, à une chaîne latérale, à un noyau, ou fasse partie d'une chaîne fermée. Dans certains cas, une réaction analogue peut exister entre ces mêmes cétones et l'acétone ordinaire, suivant l'un des deux schémas :



C'est ainsi que M. Wallach a pu, au moyen de la β -méthylcyclohexanone, obtenir un isomère de la pulégone et à l'aide de la β -méthylcyclopentanone un isomère de notre phorone [*D. ch. G.*, t. 29, p. 1601 et 1955; *Bull.* (2), t. 16, p. 1979 et 18, p. 894].

J'ai décrit dans un récent mémoire (*Bull.*, t. 21, p. 1019) la préparation d'une cétone cyclique, l' α -méthylcyclopentanone, que j'ai obtenue synthétiquement, à l'aide de l'acide adipique. Si cette cétone se comporte suivant la règle générale, sa condensation avec l'acétone ordinaire se fera suivant l'un des deux schémas :



dont le premier représente, suivant Kœnigs et Eppens, la phorone du camphre.

En fait, c'est bien cette substance qui se forme exclusivement dans cette réaction et la suite de ce mémoire fera voir que la constitution I est bien celle qui lui convient.

J'ai dissous 50 grammes de cette cétone dans cinq fois son poids d'acétone ordinaire pure et sèche et j'y ai ajouté en une fois le produit obtenu en dissolvant 10 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu. Le mélange a été abandonné pendant un mois dans un endroit frais; j'ai ensuite neutralisé le produit à l'aide d'acide sulfurique étendu, ajouté une grande quantité d'eau, puis épuisé à plusieurs reprises à l'éther. La solution étherée est ensuite lavée à l'eau salée, puis à l'eau pure. Une fois l'éther chassé au bain-marie, on distille d'abord à une pression de 10 cm., pour enlever l'acétone et la méthylecyclopentanone inaltérées, puis, quand la température s'élève à 100°, sous une pression de 10 mm. On recueille, après plusieurs rectifications, un liquide à odeur de menthe assez agréable, à couleur à peine ambrée, bouillant à 82-83° sous 10 mm. Ce liquide possède la composition de la phorone. A l'analyse il a donné, trouvé : C, 78.45; H, 10.56 — calculé pour $C^9H^{14}O$: C, 78.26; H, 10.14 ($d_4^{20} = 0.9463$; $d_4^{20} = 0.9305$).

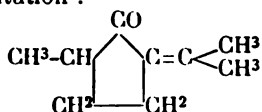
Le rendement a été d'une trentaine de grammes; il s'est formé, en même temps, un produit supérieur, bouillant sans point fixe, de 150 à 180°, sous 10 mm., trop peu abondant pour être étudié.

La phorone synthétique se combine *intégralement* à l'hydroxylamine, en donnant un produit cristallisé *unique*, provenant de l'addition des deux molécules. Cet *hydrate d'oxime* forme de belles et fines aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante, moins solubles dans l'eau froide, mais y restant aisément à l'état de sursaturation, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther sec, insolubles dans l'éther de pétrole. Ce composé est très volatil et se sublime très vite, quand on tente de prendre un point de fusion; il fond à 117° dans un tube capillaire et seulement à 125° sur le mercure. A l'analyse, il a donné, trouvé : C, 63.04; H, 10.25; Az, 8.11 — calculé pour $C^9H^{14}AzOH + H^2O$: C, 63.16; H, 9.94; Az, 8.12 — et pour $C^9H^{14}AzOH$: C, 70.59; H, 9.80; Az, 9.15.

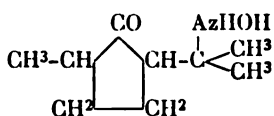
Ce composé correspond bien à la description qu'ont donné Kœnigs et Eppens de l'oxime de la phorone du camphre, mais ces auteurs ont donné à cette oxime la formule normale $C^9H^{14}AzOH$. Quelques années plus tard, M. Kerp [*Lieb. Ann.*, t. 290, p. 123, *Bull.* (3), t. 16, p. 1068], reprenant l'étude de la phorone du camphre, obtint, contrairement à MM. Kœnigs et Eppens, seule-

l'hydrate d'oxime dont toutes les propriétés concordent avec du corps que j'ai obtenu.

formation d'un hydrate d'oxime est un fait important, car les acétones non saturées, dont la double liaison est contiguë bonyle, fournissent des composés de ce genre. La phorone a bien pour constitution :

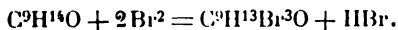


l'hydrate d'oxime doit être représenté par le schéma :



l'identité de la phorone synthétique avec celle provenant de camphorique, semble déjà suffisamment établie, mais j'ai voulu en donner une nouvelle preuve à en fournir. MM. Kœnigs et Eppens ont obtenu, par l'action du brome sur la phorone, en solution chloroformique, un composé cristallisé tribromé, fondant à 49-52°, auquel ils donnent pour formule $C^9H^{13}Br^3O$ ou $C^9H^{11}Br^3O$.

On a constaté que la phorone synthétique fixe, à froid, une molécule de brome ; une seconde molécule réagit ensuite en se substituant, jusqu'à ce que la réaction s'arrête. La solution sulfocarbonique est lavée au carbonate de sodium et enfin évaporée ; le résidu est dissous dans l'alcool et la solution refroidie dans un mélange réfrigérant ; il se fait un abondant dépôt de cristaux que l'on fait cristalliser dans l'éther de pétrole, en refroidissant fortement, ou dans l'alcool méthylique. J'obtiens ainsi un corps d'un blanc pur en cristaux aiguillés compacts fondant à 48°. L'analyse m'a permis de fixer définitivement la formule qui est $C^9H^{13}Br^3O$, et son mode de formation le faisait prévoir



l'analyse donne, trouvé : C, 28.937 ; H, 3.63 — calculé pour $C^9H^{13}Br^3O$: C, 28.65 ; H, 3.45 — et pour $C^9H^{11}Br^3O$: C, 28.80 ; H, 3.2.

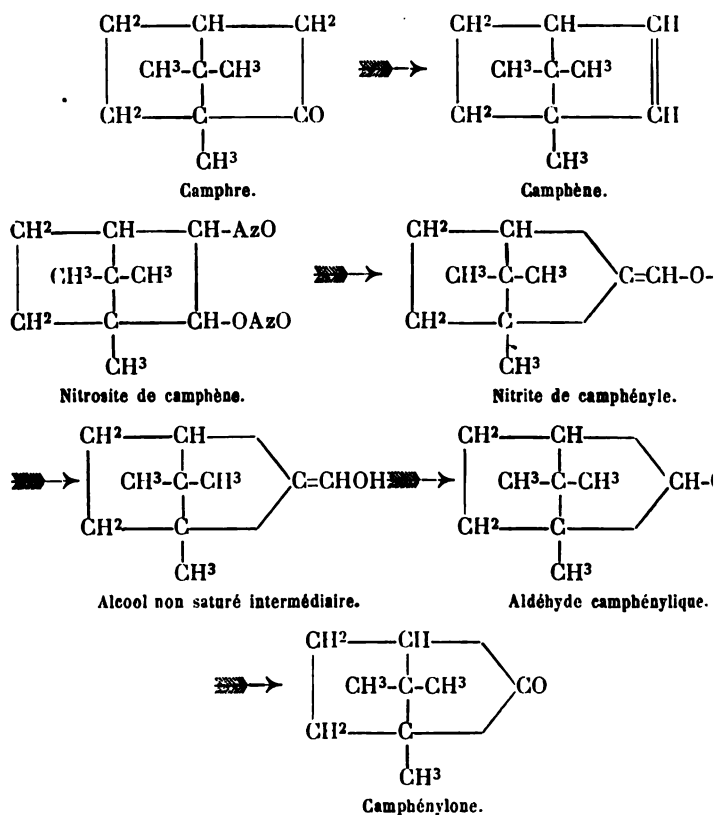
Comme possédant un atome de carbone asymétrique, la phorone acide camphorique est inactive sur la lumière polarisée ; le composé que j'ai obtenu possède naturellement la même inactivité, et donc entre les deux identité absolue.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 37. — Sur la camphénylone; par MM. E.-E. BLAIS
et G. BLANC.

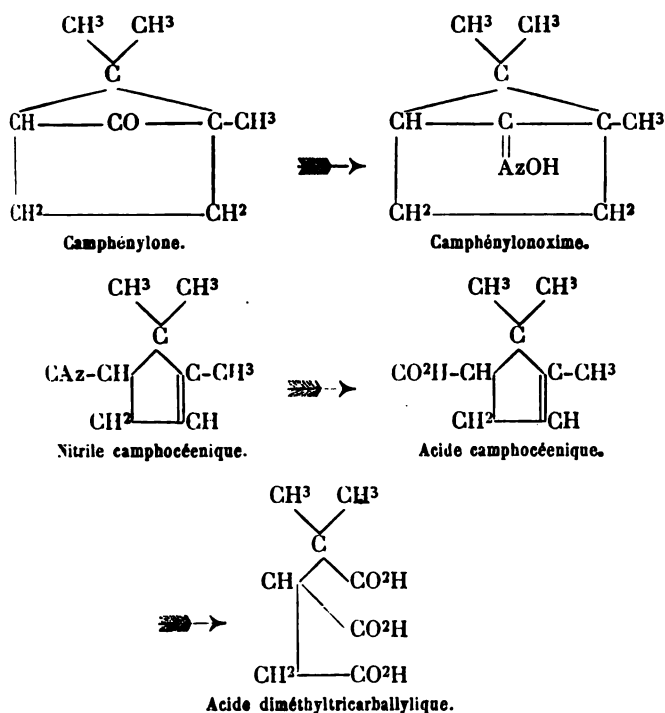
Le récent et important travail de Jagelki (1) sur la camphylone a été la cause de ces recherches. En faisant agir l'acide nit sur le camphène, Jagelki obtint principalement un dérivé nit $C^{10}H^{16}Az^3O^3$ (nitrosite de camphène); celui-ci, chauffé à 100° , les éléments de l'eau et du protoxyde d'azote, en donnant le composé $C^{10}H^{15}AzO^2$ (nitrite de camphényle). Enfin, ce nitrite de camphényle, traité par la potasse aqueuse bouillante, se dédouble en ammoniaque et en camphénylone $C^9H^{14}O$.

Si l'on adopte pour le camphre la formule de Bredt, les différentes transformations énumérées ci-dessus peuvent se formuler ainsi :



(1) *D. ch. G.*, t. 32, p. 1498.

Ces transformations se comprennent très bien, sauf pourtant le passage du nitrosite de camphène au nitrite de camphényle, qui implique une rupture suivie d'une fermeture de la chaîne. Néanmoins, la formule de la camphénylone admise par Jagelki semble être justifiée par les raisons suivantes : la camphénylloxime, deshydratée par le chlorure d'acétyle, fournit un nitrile (nitrile camphocéenique) $C^8H^{13}CAz$. L'acide correspondant, $C^9H^{14}O^3$ (acide camphocéenique) est aisément oxydé par le permanganate en l'acide oxydihydro et celui-ci par l'acide azotique étendu en acide diméthyltricarballoylique $C^8H^{12}O^6$. Ainsi :



La formule de la camphénylone paraissait donc bien solidement établie et par là même la formule de Bredt pour le camphre et le camphène lui-même. Il y avait donc contradiction formelle dès lors, d'une part, entre les récents travaux exécutés sur l'acide camphocéenique (1), qui démontrent d'une manière qui semble évidente que

1. L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 990. — G. BLANC, *Bull.*

la formule de Bredt ne peut être exacte, et, d'autre part, entre les recherches de Jagelki.

Nous fûmes alors immédiatement frappés de ce fait : la formule de l'*acide camphocéenique* dans l'hypothèse de la notation de Bredt correspond à l'*acide isolauronolique* (1), ou à un acide qui est à l'acide isolauronolique ce que l'acide α -campholénique est à l'acide β -campholénique.

Par conséquent, si le raisonnement de Jagelki est exact : 1° L'acide camphocéenique doit se transformer par l'éthérification en présence des acides en éther isolauronolique; 2° la réduction du nitrile camphocéenique doit, si elle est totale, donner une base identique avec la dihydroisolauronamine (2) (dihydroaminocampholène); si elle n'est pas totale, on doit tomber sur l' α aminocampholène (3).

Les expériences qui suivent ne viennent pas à l'appui de ces hypothèses. Tout d'abord, nous avons observé de notables divergences entre les expériences de Jagelki et les nôtres. C'est ainsi que, question de rendements à part, il nous semble à peu près certain que le nitrile camphocéenique est vraisemblablement composé de deux nitriles, car la saponification donne, non seulement l'acide camphocéenique de Jagelki, mais un autre *acide liquide* isomère avec lui. En second lieu, la réduction du nitrile camphocéenique donne deux bases non saturées, isomères $C^9H^{17}Az$, les α et β -camphocénamines. Or, ni l'un ni l'autre des acides obtenus par la saponification du nitrile camphocéenique ne peut être transformé en acide isolauronolique; de plus, chacune des deux bases $C^9H^{17}Az$ est différente des α et β -aminocampholènes et naturellement du dihydrocampholène. Si l'on fait à présent la remarque que le nitrile isolauronolique bout à 205° , et le nitrile (?) camphocéenique à $220-230^\circ$, que les α et β -aminocampholènes bouillent à $184-185^\circ$ et les deux camphocénamines respectivement à 195° et à 205° , on conclut avec beaucoup de vraisemblance que le nitrile camphocéenique et, par conséquent, la camphénylone ne renferment pas le noyau du camphre (4).

Nous sommes donc conduits à admettre que, dans le passage d

Soc. chim. (3), t. 19, p. 277, 285, 351, 533 et 639; t. 21, p. 829. — W. A. NOYES, *Am. chem. Journ.*, t. 22, p. 257.

(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 292.

(2) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 322.

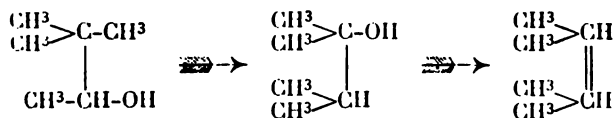
(3) E. E. BLAISE et G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 973.

(4) Dans ce raisonnement nous avons pris comme terme de comparaison

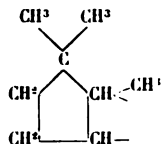
phre à la camphénylone il s'est produit quelque part une transposition moléculaire. Ce n'est certainement pas dans la transformation du camphène en camphénylone, car il a été montré par Guier et ses élèves que cette cétone est le *produit normal* d'oxydation du camphène dans diverses circonstances (en particulier par le permanganate de potassium).

1, d'autre part, on remarque avec Wagner que l'oxydation du camphène ne donne ni camphoquinone, ni acide camphorique, on a naturellement porté à conclure que c'est dans la transformation du camphre en camphène que s'est produite la transposition. Comme il est certain que le passage du bornéol au camphre, et *verssa*, se fait sans transposition moléculaire, il est logique de penser que celle-ci s'est effectuée dans la déshydratation du bornéol et donner du camphène.

Dans un tout récent mémoire (1), Wagner a, en effet, montré que le camphène correspond non pas au bornéol, mais à l'isobornéol. Cet isobornéol présente tous les caractères d'un alcool tertiaire (2) et, si l'on se rappelle les analogies qui existent entre le bornéol et l'alcool pinacologique (alcools secondaires renfermant un carbone tertiaire), on comprendra aisément la transformation du bornéol en camphène par un mécanisme analogue à celui de l'alcool pinacologique en tétraméthyléthylène symétrique. On a en effet :



l'alcool isolauronolique qui, lui, renferme très certainement le noyau

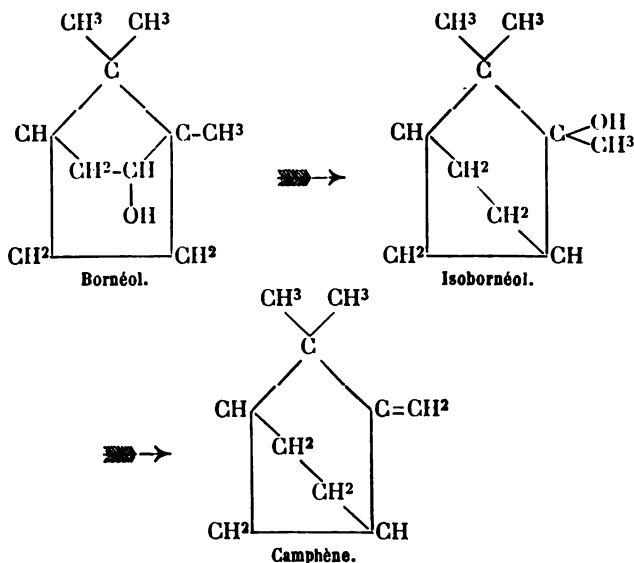


ainsi qu'il résulte des expériences de l'un de nous (*loc. cit.*). Ce noyau est évidemment le noyau du camphre que l'on retrouve, en particulier dans la formule de Bredt.

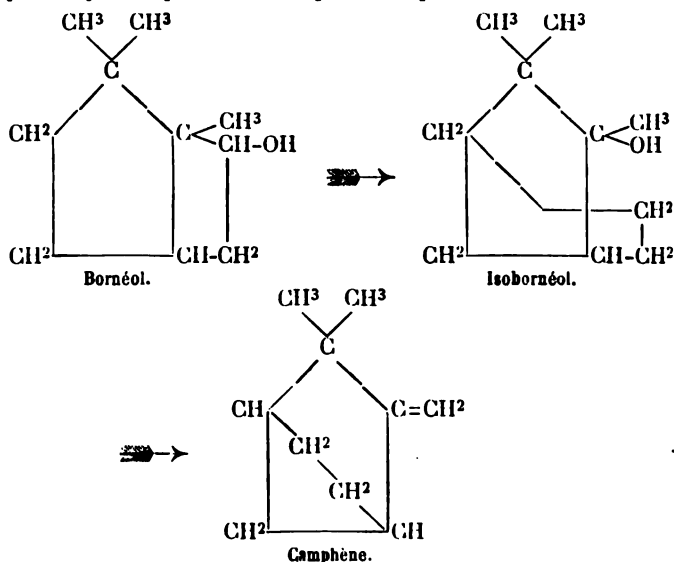
1. *D. ch. G.*, t. 32, p. 2302.

2. Il ne rentre pas dans le cadre de ce travail de discuter ce point; mais, en ce que cette opinion ne soit pas partagée par tous les auteurs qui se sont occupés de la question, elle nous paraît corroborée par ce fait que la camphénylone ne renferme pas le noyau du camphre.

Si nous appliquons cette réaction au bornéol en prenant la formule de Bredt, nous aurons :

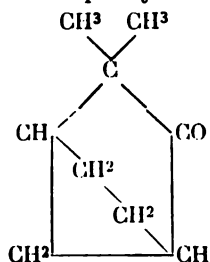


Si maintenant nous partons de la formule de Bouveault, il est beaucoup plus difficile d'arriver au même schéma d'une façon analogue à la transformation de l'alcool pinacolique en tétraméthyléthylène symétrique. On aura par exemple :

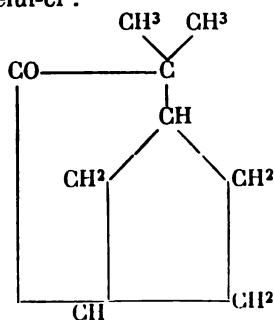


Wagner (*loc. cit.*) a montré que cette nouvelle formule du cam

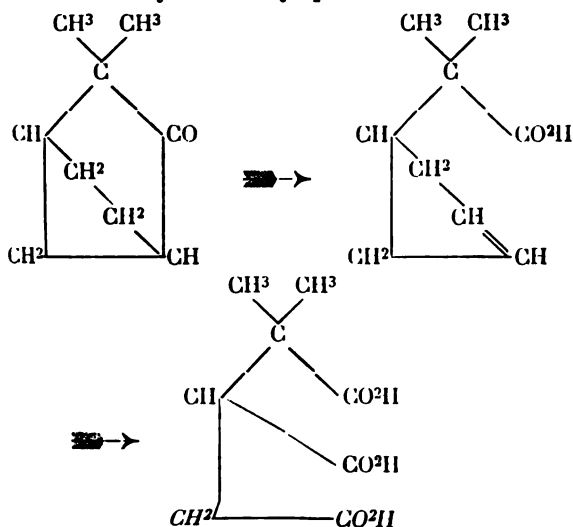
ène répondait d'une manière satisfaisante à la plupart des réactions de ce carbure. Sans entrer dans une discussion à ce sujet, nous en déduisons pour la camphénylone le schéma :



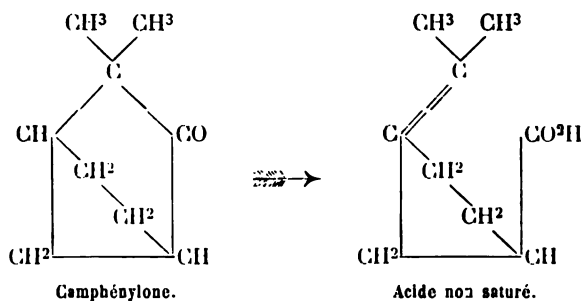
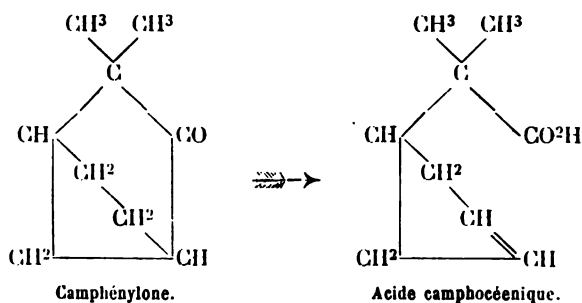
La camphénylone ainsi représentée renferme un noyau différent de celui du camphre, celui-ci :



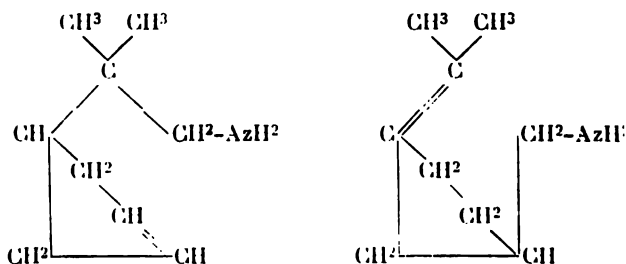
ce qui est conforme à nos expériences, de plus, on voit que l'acide camphocéenique, dans la nouvelle notation, doit, par oxydation, donner l'acide diméthyltricarballylique



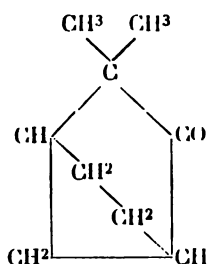
ce qui est également conforme aux expériences de Jagelki. Si l'on veut expliquer la présence d'un acide différent de l'acide camphocéenique dans le produit de saponification du nitrile camphocéenique de même que l'obtention de deux bases isomères dans la réduction du même nitrile, il faut admettre que, dans la déshydratation de camphénylonoxyne, il se produit en réalité *deux nitriles*, par suite de la rupture de la seconde chaîne de la camphénylonoxyne à deux endroits différents. Ainsi l'on aura :



et les deux α et β -camphocénamines auront pour constitution l'une ou l'autre de ces deux formules



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Camphénylone.

ns tout d'abord tenté de nous procurer la camphénylone
 dé de Jagelki. L'action de l'anhydride azoteux sur le
 suivie d'un traitement ultérieur convenable, dans les
 brièvement indiquées par l'auteur, fournirait, paraît-il, la
 one, avec un rendement de 45 à 52 0/0. Il est vraisem-
 nous ne nous sommes pas placés dans des conditions
 faute de renseignements précis d'ailleurs, car nous
 atteindre, tant s'en faut, le rendement annoncé par

ns opéré de la manière suivante :

longue éprouvette placée dans la glace, on verse une
 très concentrée de 100 gr. de nitrite de soude dans une
 tité d'eau, puis, par dessus une dissolution de 50 gr. de
 1, dans 500 cc. d'éther de pétrole bouillant entre 40 et
 se alors couler lentement, par un entonnoir à robinet
 ille plonge jusqu'au fond de l'éprouvette 100 gr. d'acide
 stallisable auquel on a ajouté 2 à 3 gr. d'eau pour en
 ngélation. L'addition doit durer de 3 à 4 heures, et il ne
 dégager de vapeurs nitreuses en quantités sensibles.
 ensuite le mélange abandonné à lui-même pendant
 on décante la couche supérieure qui, du bleu pur, est
 ert clair, on la dessèche sur du sulfate de soude, on
 er de pétrole qui servira à une autre opération, et le
 chauffé dans le vide au B.-M. bouillant, jusqu'à ce qu'il

phène provenant du pinène que nous devons à l'obligeance de
 si bien qu'un camphène fourni par la maison Schimmel et Co et
 le nom de camphène de l'isobornéol, ont fourni les mêmes résul-
 ène de l'isobornéol fondant à 52° et possédant un pouvoir rota-
 4° environ.

ne passe plus de camphène. Pendant cette seconde partie de la distillation, il se dégage des gaz, constitués vraisemblablement par du protoxyde d'azote, et la couleur du produit change graduellement. A la fin de l'opération elle est brun clair. Le résidu final constitue une masse visqueuse, d'une odeur particulière et piquante à chaud et de laquelle il n'est pas nécessaire d'isoler le nitrite de camphényle à l'état de pureté pour la suite du traitement. On réunit le produit de six opérations et on le fait bouillir avec 150 gr. d'une lessive de potasse ordinaire (à 30 0/0) pendant 4 à 5 heures. Il se dégage de l'ammoniaque en abondance.

On entraîne alors le produit par la vapeur d'eau, on l'extraît à l'éther et, finalement, on fractionne le résidu de la distillation de l'éther, on obtient ainsi :

I.....	—187°	1 ^{re}
II.....	187-193	5
III.....	193-198	24
IV.....	198-203	11
V.....	résidu	10

Les trois premières portions sont liquides, quand aux deux autres, elles sont constituées par une masse semi-solide qui, après un essorage sur plaque poreuse fond entre 45 et 65°.

Toutes ces portions ne contiennent, du reste, comme cétone, que de la camphénylone, car elles fournissent toutes, lorsqu'on les traite par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de sodium, un semi-carbazone fusible à 224° régénérant facilement la camphénylone pure, fondant à 37°.

Si l'on admet qu'en engageant la camphénylone à l'état d'oxime on peut en retirer 80 0/0 du poids du produit brut obtenu par entraînement à la vapeur, on voit que 300 grammes de camphène donnent environ 40 gr. de camphénylone; comme on retrouve à peu près 50 0/0 du camphène inaltéré, on arrive à grand peine à un rendement de 35 0/0.

Il est presque inutile d'ajouter que nous avons entrepris d'autres expériences en faisant varier les conditions de l'opération, les concentrations des solutions de camphène et de nitrite de soude ainsi que leurs proportions respectives, mais sans succès.

Nous avons alors reconnu que, lorsque l'on fait agir à froid l'hypoazotide AzO_2 sur le camphène, on obtient une combinaison moléculaire qui se décompose spontanément avec formation d'une grande quantité de nitrite de camphényle. Ce dernier, qu'il n'est du reste pas nécessaire d'isoler à l'état de pureté, bouilli avec une

olution aqueuse de potasse, fournit de la camphénylone et de l'ammoniaque. Le rendement n'est pas beaucoup plus élevé que dans le procédé de Jagelki, mais les opérations sont considérablement simplifiées.

Action du peroxyde d'azote sur le camphène. — 10 gr. de camphène pulvérisé sont placés dans un petit matras refroidi extérieurement avec de la glace. On dirige dans ce matras un courant d'hypoazotide provenant de la décomposition du nitrate de plomb et soigneusement desséché sur l'anhydride phosphorique. Le camphène fond immédiatement en un liquide vert, puis bleu, qui absorbe tranquillement le peroxyde d'azote jusqu'au moment où la fixation ayant atteint 1 mol. (6 gr), le liquide s'épaissit, puis il se déclare une réaction violente au cours de laquelle il se dégage des oxydes d'azote et de l'eau. On sort alors le ballon de la glace, on laisse la réaction se continuer d'elle-même et au besoin on chauffe quelque temps au B.-M. bouillant. Si on fait passer dans la masse un courant de vapeur d'eau, il passe une huile jaunâtre, d'une odeur particulière qui ne tarde pas à se solidifier. Après une deuxième cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de beaux cristaux fusibles à 66° et qui sont identiques avec le *nitrite de camphényle de Jagelki*.

Pour la préparation de la camphénylone, on traite directement le produit de l'action des vapeurs nitreuses sur 100 gr. de camphène (en 10 opérations) par 250 gr. d'une lessive de potasse à 30 0/0. On fait bouillir 4 à 5 heures, on entraîne à la vapeur, on extrait le produit entraîné par l'éther et on le fractionne.

On obtient ainsi :

I	avant 190°	5 gr
II	190-200	28
III	résidu	4-5

La portion I est semi-solide et contient une trace de camphène qui a échappé à la réaction, les portions II et III sont complètement solides et fondent respectivement à 49 et à 60-65°. Ces trois fractions fournissent d'ailleurs, lorsqu'on les traite par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, une seule et même semi-carbazone fondant à 224°, régénérant par hydratation la camphénylone fusible à 370°. Le produit de la réaction ne contient donc comme cétone, que de la camphénylone, mais eu égard au point de fusion élevé des fractions II et III, il s'ensuit donc qu'il se forme, en même temps, un corps fondant haut, de nature non cétonique. Comme il nous importait, pour notre recherche d'avoir

simplement l'oxime pure, nous avons traité la camphénylone brute par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc, suivant la méthode habituelle.

Camphénylonoxyde $C^9H^{14}.AzOH$. — La camphénylone brute (30 gr) est dissoute dans l'alcool (80 gr) et on ajoute à la dissolution un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (18 gr) et d'oxyde de zinc (20 gr). On fait bouillir à reflux pendant 6 heures; on filtre, on évapore la majeure partie de l'alcool, on précipite par l'eau et on reprend par l'éther. Quelle que soit la provenance de la camphénylone, l'oxime ainsi obtenue ne cristallise pas; on la reprend alors par un excès d'acide chlorhydrique concentré, puis on extrait la solution chlorhydrique à l'éther; on peut ensuite reprécipiter exactement par le carbonate de potasse. L'oxime, enlevée par l'éther, cristallise en masse par l'évaporation de ce solvant. Les produits obtenus par l'un et l'autre procédé sont identiques; ils se subliment aisément en belles aiguilles fusibles à 109-110°, solubles dans tous les solvants usuels et facilement entraînés par la vapeur d'eau. L'analyse a donné les résultats suivants : trouvé, 70.55; H, 9.84 — calculé pour $C^9H^{14} = AzOH$: C, 70.58; H, 9.86.

La solution étherée, qui a servi à épuiser la liqueur chlorhydrique est évaporée et, par une série de cristallisations dans l'éther de pétrole, on obtient un corps solide, blanc, d'une odeur camphrée, d'une saveur de moisi, fusible vers 200-205° et possédant la composition $C^{10}H^{18}O$. L'analyse a donné, trouvé : C, 77.72; H, 11.74 — calculé pour $C^{10}H^{18}O$; C, 77.92; H, 11.68.

Ce corps se produit aussi bien dans l'action de l'anhydride azoteux que dans celle du peroxyde d'azote sur le camphène quoiqu'il paraisse s'en former davantage dans le second cas. Malgré le point de fusion peu élevé que nous avons obtenu nous n'hésitons pas à déclarer qu'il doit être identique à l'*isobornéol* (f. à 212°), dont la formation, dans ces conditions, n'a rien de surprenant. Cette opinion est corroborée par le fait que ce corps traité par l'isocyanate de phényle fournit un uréthane, f, à 137-138° qui est le point de fusion trouvé par M. Haller pour l'*isobornylphényluréthane*.

Nitrile camphocéenique $C^8H^{13}.CAz$. — Pour deshydrater l'oxime dans le but d'obtenir le nitrile correspondant, nous avons employé uniquement le chlorure d'acétyle. L'acide sulfurique à 20 0/0, recommandé par Jagelki comme étant préférable, provoque en effet la régénération d'une grande quantité de camphénylone. Ce procédé a donc été écarté. L'action du chlorure d'acétyle est assez vive et l'opération est assez difficile à conduire. L'oxime (36 gr) es

icée dans un ballon spacieux refroidi et surmonté d'un réfrigérant ascendant, et on y verse avec précaution par fraction de 2 à 3 gr., 30 gr. de chlorure d'acétyle. Il faut attendre qu'une portion a fini de réagir avant d'ajouter la suivante. Pendant la réaction, il doit se former de beaux cristaux qui constituent l'*isooxime* de Jagelki. Quand tout le chlorure d'acétyle a été ajouté, on chauffe une demi-heure au B.-M. bouillant, on ajoute de l'eau, on neutralise par le bicarbonate de potasse et on entraîne à la vapeur.

La partie distillée, épuisée par l'éther fournit 20 gr. de nitrile brut. En le fractionnant, on obtient :

I.....	220-230°	10 ^{gr}
II.....	230-240	6
III.....	résidu	4

Nous ne sommes donc pas arrivés au rendement obtenu par Jagelki (70-80 0/0), mais, par contre, nous avons obtenu une bien plus grande quantité d'*isooxime* qu'il est facile de retirer du résidu de la distillation du nitrile par la vapeur. Cette *isooxime* fond à 165° après cristallisation dans l'eau bouillante. Rendement 10 0/0 environ au lieu de 1,5 0/0 (Jagelki).

Le nitrile camphocénique ainsi préparé ne présente pas un point d'ébullition bien constant, fait qui a été remarqué par Jagelki (Eb. de 95 à 100 sous 15 mm. et par le procédé à l'acide sulfurique à 20 0/0, Eb. de 95 à 105° sous 12 mm.).

Nous avons alors soupçonné qu'il pourrait peut-être bien être constitué par un mélange de deux nitriles isomères. Cette supposition est confirmée par ce fait que la saponification fournit deux acides différents et la réduction par le sodium et l'alcool bouillant deux bases différentes.

Réduction du nitrile camphocénique par le sodium et l'alcool.
Formation de deux bases non saturées isomères $C^8H^{13}CH^2.AzH^2$, les α et β *camphocénamines*. — La réduction du nitrile camphocénique a été effectuée comme suit : le nitrile (10 gr.) est mélangé d'un peu d'alcool absolu (30 gr.) le tout est additionné en deux ou trois fois de sodium en assez gros fragments (30 à 40 gr.) et on chauffe au B.-M. bouillant, au réfrigérant ascendant. On verse de temps à autre par la partie supérieure du réfrigérant une quantité d'alcool absolu suffisante pour entretenir une réaction violente.

Quand tout le sodium a disparu, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau, puis la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique étendu (en présence d'une goutte de méthylorange). La solution est distillée dans le vide pour éliminer l'alcool et le résidu épuisé trois à quatre

fois par l'éther, pour enlever une très petite quantité de nitrile qui n'a pas réagi et d'amide formée au cours de la réaction.

On additionne ensuite le liquide de potasse en morceaux, il monte une huile que l'on extrait par l'éther. La solution étherée est séchée sur la potasse solide puis fractionnée. On recueille ainsi 5 gr. entre 200 et 205°, 1^{re},5 entre 205 et 215°. Résidu 0^{re},5.

Les fractions I et II sont réunies, dissoutes dans l'éther anhydre, et la solution précipitée par l'acide chlorhydrique sec. Il se dépose un chlorhydrate insoluble dans l'éther anhydre que l'on soumet à la cristallisation fractionnée dans un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre.

On sépare ainsi assez aisément le chlorhydrate primitif en deux fractions à peu près égales donnant chacune une base différente, l' α et la β -camphocénamine.

α -Camphocénamine $C^8H^{13}CH^3.AzH^3$.

C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur vireuse désagréable. Elle bout très bien à 204-205° à la pression ordinaire. L'analyse montre qu'elle n'est pas saturée; elle donne, trouvé : C, 77,51; H, 12,07 — calculé pour $C^8H^{17}Az$: C, 77,69; H, 12,23.

Cette base attire énergiquement l'acide carbonique de l'air, en donnant un carbonate cristallisé, elle est insoluble dans l'eau, miscible à tous les solvants organiques.

Chlorhydrate $C^8H^{13}CH^3.AzH^3.ClH$. — On le précipite facilement, sous forme d'une poudre cristalline lourde, par l'éther anhydre dans une solution alcoolique. Il est assez soluble dans l'eau et l'alcool. Il fond mal vers 225° avec décomposition (Cl trouvé, 20.41; calculé 20.22).

Chloroplatinate $(C^8H^{13}CH^3.AzH^3.ClH)^3PtCl^4$. — Poudre jaunâtre chamois, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (Pt trouvé, 28.66 calculé, 28.38).

Urée $CO \begin{smallmatrix} \swarrow AzH^3.CH^3.C^8H^{13} \\ \searrow AzH^3 \end{smallmatrix}$. — On la prépare en chauffant à B.-M. les quantités correspondantes de chlorhydrate d'amine et de cyanate de potassium. On évapore à sec et on reprend par le benzène bouillant.

Par refroidissement, l'urée cristallise en belles aiguilles blanches fusibles à 118° solubles dans l'alcool, le benzène chaud, très peu solubles dans le benzène et l'éther de pétrole froid.

Oxamide $(CO.AzH^3.CH^3.C^8H^{13})^2$. — On l'obtient en mélangeant les quantités calculées de base pure et d'éther oxalique. Elle est

nte en petites aiguilles fusibles à 148° extrêmement peu solubles dans l'alcool froid, un peu plus solubles à chaud.

β-Camphocénamine $C^8H^{13}CH^3.AzH^3$.

ette base présente les mêmes propriétés physiques que la précédente; elle bout notablement plus bas (195° à la pression ordinaire). L'analyse a donné, trouvé : C, 77.30; H, 12.45 — calculé : C, 77.69; H, 12.23.

Chlorhydrate $C^8H^{13}CH^2.AzH^3.ClH$. — Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool. Il se précipite difficilement, lorsqu'on ajoute de l'éther anhydre à sa solution alcoolique, sous forme d'aiguilles légères très différentes de la poudre sablonneuse qui constitue le chlorhydrate de l' α -camphocénamine.

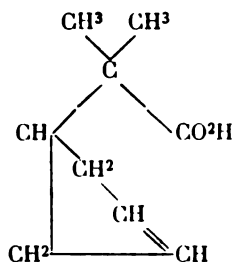
Il fond à 175-176° (Cl trouvé, 20.38; calculé, 20.22).

urée $CO < \begin{smallmatrix} AzH-CH^3 \\ AzH^3 \end{smallmatrix} . C^8H^{13}$ qui se prépare comme celle de la précédente fond à 106-107°.

oxamide $(COAzH.CH^3.C^8H^{13})_2$ s'obtient de la même façon que l'isomère et fond comme l'*urée* à 106-107°.

picrate est en aiguilles jaunes peu soluble dans l'alcool absolu, fusibles à 178°.

Acide camphocénique



Cet acide s'obtient lorsqu'on chauffe le nitrile camphocénique avec de la potasse alcoolique, pendant une trentaine d'heures. Lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé, on chasse l'alcool par évaporation et on précipite par l'acide chlorhydrique étendu. On épuise le liquide à l'éther. L'extrait étheré cristallise par refroidissement et, par essorage, on peut le séparer en deux parties; une partie solide, cristallisée fusible à 54° c'est l'acide *camphocénique* de Jagelki, et une partie liquide, de consistance huileuse, d'une odeur spéciale rappelant celle de l'acide α -campholénique. Cet acide liquide est isomère avec l'acide camphocénique. L'ana-

lyse du sel d'argent a donné les résultats suivants, trouvé : 41.82; calculé pour $C^9H^{13}O^3$: Ag. 41.34.

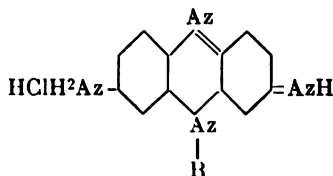
Lorsque l'on soumet l'acide camphocéenique, aussi bien que isomère, à l'éthérification par l'alcool et l'acide chlorhydrique gazeux, on retrouve, par saponification des éthers formés, acides inaltérés. Dans aucun cas, on n'obtient trace d'acide isronolique.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique)

N° 38. — Sur la diazotation de la safranine;
par **M. George F. JAUBERT.**

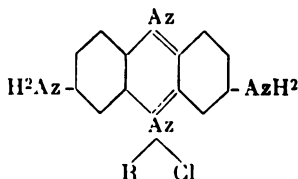
Il n'est pas établi à l'heure actuelle, d'une manière définitive la safranine donne seulement un dérivé monodiazoïque ou outre, un dérivé bisdiazoïque. Je tiens à dire de suite que, d'après MM. Nietzki et Kehlmann, la chose ne ferait pas de doute, cela provient, comme je vais le démontrer tout à l'heure, de la conception que ces savants se font de ce que l'on est convenu d'appeler safranine.

La diazotation de la safranine, point sur lequel je désire insister dans la présente note, possède une réelle importance, car, la safranine ne donnait qu'un dérivé monodiazoïque, sa formule est incontestablement la suivante :



I. Formule paraquinotide.

tandis que si la safranine donne un dérivé bisdiazoïque, il ne peut être que la formule orthoquinotide de possible :



II. Formule orthoquinotide (azonium).

Dans le but d'éclaircir cette question, j'ai entrepris une série d'essais portant sur la diazotation de solutions de safranine et

ulté que la safranine du commerce, diazotée, dans les conditions telles de la diazotation, ne donne qu'un dérivé monodiazotique, par cela même, possède la formule paraquinoïde. Il est vrai que la même safranine, dans des conditions de diazotation particulières, et que je qualifierai de brutales, donne un dérivé bisdiazotique, mais dans ce dernier cas ce n'est plus de la safranine que l'on a affaire.

En effet, la safranine, en solution chlorhydrique étendue, ne donne qu'un dérivé monodiazotique, par contre, en solution dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique saturé à 0°, elle donne un dérivé bisdiazotique.

Quoiqu'il en soit, et avant d'entrer dans le détail de mes essais, il est indispensable d'établir un premier point et de définir exactement ce que l'on entend par le nom de safranine.

Est-ce la base de cette matière colorante, ou ses sels rouges, bleus ou verts ? D'après R. Nietzki (*Chemie der organischen Farbstoffe*, 2^e édit., p. 203), la safranine donne trois séries de sels : « Les monacides sont rouges, comme la base et très stables, les diacides bleus et les triacides verts. Ces deux derniers sels sont décomposés par l'eau. Les sels verts (triacides) n'existent qu'en présence d'acide sulfurique concentré ou d'acide chlorhydrique très concentré (1) ».

Il est donc bien évident que d'après cette définition, de ces trois sels, le premier et seulement celui-là, c'est-à-dire le sel rouge, se dissolvant dans l'eau en rouge sans décomposition, teignant le coton mordancé au tannin en rouge et qui est employé sur une grande échelle dans l'industrie de la teinture, ce sel, dis-je, est le seul auquel s'applique le nom de *safranine*. Donc, si l'on parle de la constitution de la safranine, c'est la constitution de ce sel que l'on envisage. Ce point établi, je vais démontrer que le sel rouge (monacide) et le sel bleu (diacide) possèdent la même constitution paraquinoïde différant entre eux par une simple molécule d'acide, tandis que le sel vert (triacide) de la safranine répond à la structure orthoquinoïde et n'est autre chose qu'une base azonium.

Le chlorhydrate de phénosafranine cristallisé du commerce, produit avec lequel j'ai effectué ces essais, a tout d'abord été recristallisé deux fois dans l'alcool et m'a donné à l'analyse les résultats

(1) Die Safranine, bilden drei Reihen von Salzen. Die einsäurigen sind, wie die Base, roth und sehr beständig, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün. Die beiden letzteren werden durch Wasser zersetzt. Die dreisäurigen (grünen) Salze, existiren nur in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure oder sehr concentrirter Salzsäure.

suiuants, calculé pour $C^{18}H^{15}Az^4Cl$: C, 66.97; H, 4.65; Az, 17.31
Cl, 11.00 — trouvé : C, 66.35; H, 4.85; Az, 16.85; Cl, 11.35.

I. — J'ai dissous 5 grammes de ce produit cristallisé dans 950 cc d'eau distillée et additionnée de 50 cc. d'acide chlorhydrique étendu. La solution rouge obtenue a été divisée ensuite en 5 portions égales de 200 cc. et chacune de ces parties, numérotée de 1 à 5 additionnée à froid avec 29, 30, 31, 32 et 33 cc. de solution de nitrite de soude 1/10 normal.

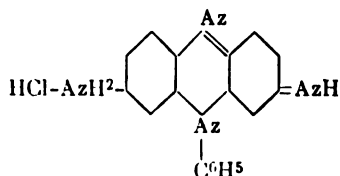
Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Número de l'expérience.	Quantité de solution de chlorhydrate de safranine à 5/00	Quantité de nitrite 1/10 normal, employée.	Couleur du papier à l'iodeure d'amidon.
I.....	200 ^{cc}	29 ^{cc}	néant
II.....	200	30	néant
III.....	200	31	trace de coloration
IV.....	200	32	forte coloration
V.....	200	33	très forte coloration

Il résulte de ces essais que 200 cc. de solution, soit 1 gramme de chlorhydrate de phénosafranine exigent pour être diazotés 31 cc. de nitrite de soude au dixième normal.

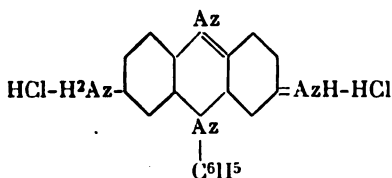
Or, la quantité calculée pour une combinaison monodiazoïque est de 31.007, et celle trouvée par l'expérience de 31.000 (diff. 00.007).

Il résulte de ces essais, qu'une solution aqueuse étendue de chlorhydrate de phénosafranine ne donne, dans les conditions ordinaires de la diazotation, qu'un dérivé monodiazoïque c'est-à-dire que, dans ces conditions, la safranine présente toutes les réactions d'une véritable monamine, comme, par exemple, l'aniline. En d'autres termes, le sel rouge, stable, de la safranine, c'est-à-dire la seule substance qui réponde vraiment au nom de safranine commerciale, ne possède qu'un seul groupe amino et répond à la formule paraquinoïde suivante :



II. — J'ai dissous 5 grammes de chlorhydrate de phénosafranin purifié, dans une petite quantité d'eau distillée puis j'ai ajouté de l'acide chlorhydrique pur et concentré de façon à compléter 1 litre. On obtient de cette façon une solution du sel diacide, d'un bleu pur qui, examinée au spectroscope, ne laisse plus apercevoir

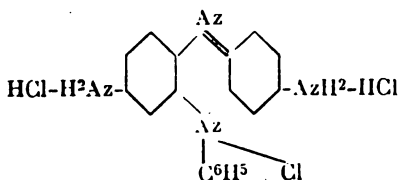
tre caractéristique de la solution rouge de monochlorhydrate phénosafranine. Cette solution bleue a été titrée dans les mêmes conditions que dans les essais mentionnés plus haut, et le chiffre a été très voisin de 31 cc. de nitrite de soude au dixième pour 1 gramme de chlorhydrate de phénosafranine. Il en résulte d'une façon évidente que le sel bleu de phénosafranine ne possède pas plus qu'un seul groupe amino diazotable et que, lui-même, répond à la formule paraquinoïde suivante :



- J'ai dissous 5 grammes de chlorhydrate de phénosafranine dans un litre d'acide chlorhydrique pur et concentré, puis refroidi avec un mélange réfrigérant, j'ai saturé cette solution avec chlorhydrate sec, de façon à obtenir la solution de sel vert zki. Cette solution verte, de même que la solution de phénosafraanine dans l'acide sulfurique concentré, qui est beaucoup plus facile à préparer par dissolution du sulfate de phénosafranine dans l'acide sulfurique concentré, absorbe en effet une beaucoup plus grande quantité de nitrite que la solution bleue du sel diacide, et la solution du sel monacide.

La titration de cette solution sulfurique verte est assez difficile à effectuer, car le diazoïque formé se décompose facilement en donnant des dérivés de la safranone, qui n'ont été caractérisés du reste que par leur solution dichroïque dans l'acide sulfurique concentré. Néanmoins, un grand nombre d'essais faits avec une solution assez concentrée de nitrite m'ont donné une moyenne correspondant à 60 cc. environ de nitrite de soude 1/10^e normal par gramme de monochlorhydrate de phénosafranine, quantité qui correspond bien à un dérivé tétrazoïque.

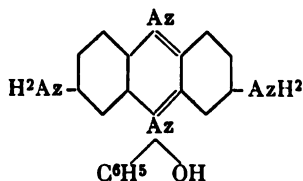
Il résulte d'une façon indubitable que le sel vert triacide de phénosafranine répond à la structure orthoquinoïde d'une base m et de la formule suivante :



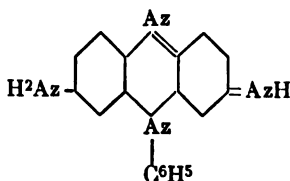
L'étude de la diazotation des différents sels de la phénosafranine rend bien compte de la diversité de leur structure.

Le tableau suivant, donne les formules développées des dérivés de la safranine telles qu'elles ressortent de ce travail :

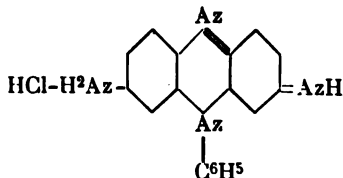
Hydrate de la phénosafranine
(base).



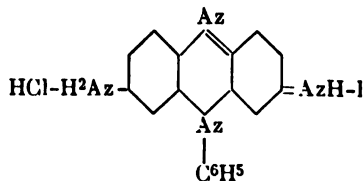
Anhydride de la phénosafranine
(base).



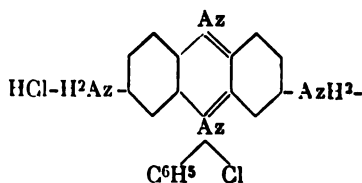
Monochlorhydrate de phénosafranine (safranine commerciale). Sel rouge, monodiazotable.



Bichlorhydrate de phénosafranine. Sel bleu, monodiazotable.



Trichlorhydrate de phénosafranine. Sel vert, bisdiazotable.



N° 39. — Sur les modifications subies par l'essence de lavande pendant la végétation ; par M. Eugène CHARABOT.

Il a été établi précédemment (1) que, dans la bergamote, le linalol prend naissance avant son éther acétique, pour se convertir ensuite, partie en acétate de linalyle, partie en limonène et dipentène. Dans le but de vérifier la généralité de ces conclusions, j'ai étendu mes observations à une autre huile essentielle, celle de lavande, renfermant du linalol et son éther acétique.

L'essence de lavande des Alpes contient notamment, d'après MM. Bertram et Walbaum (2), du linalol gauche, à l'état libre et à l'état combiné avec les acides acétique, butyrique, valérianique et avec des acides non saturés. Elle renferme, en outre, un peu de géraniol et, sans doute, un certain nombre d'éthers de cet alcool, enfin des sesquitespènes, avec des traces de pinène et de cinéol.

Pour saisir les modifications que subit cette essence pendant le développement de la plante, j'ai étudié trois produits préparés à plus de 1,000 mètres d'altitude, dans les environs de Briançonnet. Une certaine surface de terrain recouverte de lavandes a été divisée en trois lots et les coupes effectuées sur chacun d'eux à deux semaines d'intervalle (3).

L'essence (I) a été extraite de plantes portant des boutons ;

L'essence (II) provient de plantes en pleine floraison ;

L'essence (III) a été préparée lorsque les fleurs étaient fanées et commençaient à se dessécher.

Il en résulte que l'essence (III) correspond, en quelque sorte, au terme du développement de la lavande.

Les trois produits préparés dans les conditions que je viens d'indiquer possédaient les caractères physiques suivants :

	Essence extraite de plantes		
	en boutons.	en fleurs.	portant des fleurs fanées.
Densité à 15°.....	0,8849	0,8854	0,8821
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{\text{mm}}$)....	—6°32'	—6°48'	—6°50'

On voit que la densité augmente pendant la végétation, puis

1. E. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 1083.

(2) BERTRAM et WALBAUM, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 45, p. 590.

3. Ces produits m'ont été fournis gracieusement par M. Silvy, distillateur à Châteauneuf, près Grasse, à qui je suis heureux d'adresser mes meilleurs remerciements.

diminue lorsque la fleur se dessèche. Le pouvoir rotatoire augmente constamment, mais d'une façon plus lente, lorsque la plante a dépassé le terme de la floraison.

Acides libres.

L'acidité de l'essence de lavande étant très faible, j'ai dosé les acides libres, non pas dans l'huile essentielle elle-même, mais bien dans des volumes égaux d'eau distillée correspondant aussi à des poids égaux de lavande, et trouvé les nombres suivants :

Eau correspondant à l'essence.	Potasse décimale neutralisant 200 cc. d'eau.	Acidité en acide acétique par litre.
	cc	gr
(I).....	17,47	0,5241
(II).....	15,72	0,4716
(III).....	12,82	0,3846

Ainsi, comme dans le cas de la bergamote, l'acidité diminue au fur et à mesure que se développe la partie considérée dans la plante. Les différences sont si notables, qu'elles subsistent dans le même sens, soit qu'on exprime la proportion des acides libres par rapport au poids des plantes distillées, soit qu'on l'exprime par rapport à l'essence obtenue.

Ethers.

Le dosage des éthers a donné les résultats suivants :

(I). Essence extraite de plantes portant des boutons.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} , 787	4 ^{gr} , 002	"
Potasse demi-normale consommée...	14 ^{cc} , 2	14 ^{cc} , 9	"
Coefficient de saponification	104,9	104,2	"
Éther en CH ³ -COO-C ¹⁰ H ¹⁷ 0/0.....	36.7	36.5	36.6
Alcool C ¹⁰ H ¹⁸ O combiné 0/0.....	"	"	28.8

(II). Essence extraite de plantes portant des fleurs.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne
Poids d'essence.....	3 ^{gr} , 425	3 ^{gr} , 990	"
Potasse demi-normale consommée...	14 ^{cc} , 1	16 ^{cc} , 45	"
Coefficient de saponification	115,3	115,4	"
Éther en CH ³ -COO-C ¹⁰ H ¹⁷ 0/0.....	40.4	40.4	40.4
Alcool C ¹⁰ H ¹⁸ O combiné 0/0.....	"	"	31.7

(III). *Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.*

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} , 774	4 ^{gr} , 217	"
Potasse demi-normale consommée...	11 ^{cc} , 3	17 ^{cc} , 05	"
Coefficient de saponification	114,0	113,2	"
Éther en CH ³ -COO-C ¹⁰ H ¹⁷ 0/0.....	39.9	39.6	39.75
Alcool C ¹³ H ¹⁸ O combiné 0/0.....	"	"	31.3

Ces analyses montrent que l'essence s'enrichit en éther jusqu'au moment du complet épanouissement de la fleur, la proportion d'éther diminuant ensuite.

Il n'est pas sans intérêt de noter les variations que subit, selon le stade de développement, le pouvoir rotatoire de l'essence, lorsqu'on saponifie les éthers.

Dans le tableau suivant je mets en regard, d'une part les pouvoirs rotatoires primitifs, d'autre part les pouvoirs rotatoires après saponification.

	Essence (I).	Essence (II).	Essence (III).
Pouvoir rotatoire primitif.....	—6° 32'	—6° 48'	—6° 50'
Pouvoir rotatoire après saponification..	—7,45	—8,35	—9,10
Élévation du pouvoir rotatoire.....	1,13	1,47	2,20

De sorte que le pouvoir rotatoire de la portion alcoolique surpasse celui de la portion éthérée : de 3°, 19' dans le produit (I), de 4°, 25' dans le produit (II), de 5°, 52' dans le produit (III), c'est-à-dire d'autant plus que l'essence est extraite à un stade du développement de la plante plus avancé.

Je me bornerai, pour le moment, à signaler ce fait, me proposant d'y revenir plus tard, à propos de l'étude comparative des portions alcooliques des trois essences.

Alcool libre et alcool total.

Les différences entre les teneurs en alcool des trois essences de lavande sont moins sensibles que dans le cas de l'essence de bergamote, aussi est-il nécessaire de déterminer ces teneurs avec une grande précision ou, tout au moins, de rendre l'erreur aussi constante que possible.

Pour cela, j'ai fait deux séries de dosages : deux déterminations ont été effectuées sur les produits provenant d'une première acétylation ; ensuite j'ai recommencé l'acétylation, en ayant soin de permuter les ballons dans lesquels avait été faite l'opération précédente, et j'ai à nouveau dosé l'éther dans les substances acétylées.

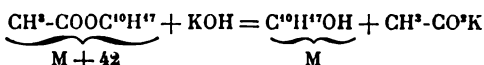
Avant d'indiquer les résultats obtenus, il convient de faire remarque sur la méthode de calcul que j'ai employée, remarque qui a ici son importance, puisque les divers produits étudiés présentent de faibles différences qu'il a été nécessaire d'évaluer d'une façon très précise.

Si n est le nombre de centimètres cubes de potasse demi-molaire nécessaires pour saponifier p grammes d'essence acétylée proportion de l'alcool contenu dans le *produit primitif* sera donnée par la formule :

$$\frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042},$$

dans laquelle M désigne le poids moléculaire de l'alcool à dose. Cette formule, indiquée par les chimistes de MM. Schimmel et s'applique uniquement au cas où la totalité de l'alcool est à 1 litre ; si une certaine quantité d'alcool existe à l'état combiné — comme cela a lieu dans le cas qui m'occupe en ce moment — elle donne la proportion d'alcool total, non pas en centièmes du produit primitif, mais bien en centièmes du produit primitif saponifié.

(1) La formule ci-dessus peut être établie de la façon suivante. L'équation



montre que lorsque la saponification exige 1 molécule de potasse, c'est-à-dire 2000 cc. de solution demi-normale, le poids de l'essence a augmenté, par acétylation, de 42 ; donc le poids p d'essence acétylée correspond à un $p - \frac{n \times 42}{2000} = p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive dans laquelle la totalité de l'alcool se trouve à l'état de liberté.

La quantité d'alcool libre contenu dans le poids $p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive est celle qui correspond à n cc. de potasse demi-normale, c'est-à-dire

$$\frac{n \times M}{2000}.$$

La teneur de l'essence primitive en alcool libre, exprimée en centièmes sera donc :

$$\frac{\frac{n \times M}{2000}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042} \times 100 = \frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042}.$$

Exprimons, dans ce dernier cas, la proportion d'alcool libre en centièmes du produit primitif.

Soit A cette proportion, E la teneur en éther en centièmes du produit acétylé, e la teneur en éther en centièmes du produit primitif. Supposons qu'il s'agisse d'un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$ dont le poids moléculaire est 154, le poids moléculaire de son éther acétique est alors 196.

100 parties d'essence renferment ... $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éther..... } e \text{ parties} \\ \text{Alcool libre. } A \text{ —} \end{array} \right.$

Après acétylation, les 100 parties d'essence considérées deviennent $100 + \frac{42}{154} A$, donc :

$100 + \frac{42}{154} A$ de produit acétylé renferment $e + \frac{196}{154} A$ d'éther

et

100 A de produit acétylé renferment $\frac{e + \frac{196}{154} A}{100 + \frac{42}{154} A} \times 100$ d'éther.

Il en résulte que

$$E = \frac{e + \frac{196}{154} A}{100 + \frac{42}{154} A} \cdot 100.$$

En résolvant cette équation, on a pour l'alcool libre exprimé en centièmes de l'essence primitive :

$$A = 154 \frac{E - e}{196 - 0,42 E}.$$

Telle est la formule que j'appliquerai dans la suite pour calculer l'alcool libre contenu dans une huile essentielle.

Cela posé, voici les résultats de mes analyses :

1^{re} acétylation.

	Essence (I).			Essence (II).			Essence	
	I.	II.	Moy.	I.	II.	Moy.	I.	II.
Poids d'essence acétylée.	1 ^{er} ,937	1 ^{er} ,978	»	2 ^{er} ,433	1 ^{er} ,935	»	2 ^{er} ,827	2 ^{er} ,84
Potasse demi-normale consommée.	10 ^{es} ,2	10 ^{es} ,4	»	12 ^{es} ,5	10 ^{es} ,1	»	15 ^{es} ,25	15 ^{es} ,.
Coefficient de saponification du produit acétylé.	147,4	147,2	147,3	143,9	144,6	144,2	151	150,
Richesse en éther { Trouvée %	»	»	51.55	»	»	50.5	»	»
du produit acétylé. { Corr. % (1).	»	»	60.2	»	»	59.7	»	»
Alcool libre dans l'essence primitive %	»	»	21.3	»	»	16.4	»	»
Alcool total %	»	»	50.1	»	»	48.4	»	»

(1) Pour les corrections, voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 1087 — Au lieu de : 18 lire : 18 — $\frac{n}{10}$.

2^e acétylation.

	Essence (I)	Essence (II).	Essence (I)
Poids d'essence acétylée.	2 ^{er} ,786	3 ^{er} ,422	4 ^{er} ,031
Potasse demi-normale consommée.	14 ^{es} ,55	17 ^{es} ,8	21 ^{es} ,25
Coefficient de sap. du produit acétylé.	146,2	145,6	147,7
Richesse en éther { Trouvée %	51.2	51.0	51.7
du produit acétylé. { Corrigée %	59.6	59.3	60.1
Alcool libre dans l'essence primitive %	20.7	17	18.3
Alcool total %	49.5	48.7	49.6

La moyenne des résultats des diverses séries d'opérations alors :

	Essence (I).	Essence (II).	Essence
Alcool libre dans l'essence primitive 0/0.	21.0	16.7	18.
Alcool combiné 0/0.	28.8	31.7	31.
Alcool total 0/0.	49.8	48.4	50

Ces résultats montrent que la proportion d'alcool libre et la proportion d'alcool total diminuent dans l'essence jusqu'au point où les fleurs sont complètement épanouies, en même temps que la proportion d'éther augmente; puis, lorsque la fleur se t l'essence s'enrichit en alcool, alors que, au contraire, sa teneur en éther diminue.

Conclusions. — Comme dans la bergamote, l'éthérification est accompagnée d'une diminution de la proportion totale d'alcool et de la proportion des acides libres. Ces faits permettent de conclure qu'ici encore, les éthers prennent naissance par l'action directe des acides sur les alcools. Dans ces conditions, pendant le développement de la plante, une partie du linalol s'éthérifie, tandis qu'une autre partie de cet alcool terpénique se déshydrate. C'est ainsi que l'on voit décroître, non seulement la proportion d'alcool libre, mais encore la proportion d'alcool total. Par contre, aussitôt que l'éthérification est terminée, ce qui a lieu lorsque la plante est à son déclin, on observe une augmentation assez sensible de la richesse de l'essence en alcool.

Ces phénomènes paraissent être constants lorsqu'il s'agit d'un alcool qui, comme le linalol, se déshydrate facilement. Il est à remarquer ici que la destruction de la portion alcoolique pendant l'éthérification est moins sensible que dans l'essence de bergamote. Cette différence concorde d'ailleurs parfaitement avec le fait que, dans l'essence de lavande, les terpènes sont peu abondants.

Des recherches dont je publierai prochainement les résultats ont montré que, dans les autres cas, la formation des éthers a lieu également pendant le développement des parties vertes de la plante.

L'éthérification qui résulte, dans le végétal, de l'élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'alcool terpénique et une molécule d'acide est accompagnée de la déshydratation d'une plus ou moins grande proportion d'alcool lorsque ce composé perd facilement les éléments de l'eau, comme cela a lieu pour le linalol. Cette élimination d'eau, qu'elle ait pour effet la formation d'éthers ou celle de terpènes, a pour siège les parties vertes de la plante. Il est tout naturel d'admettre que, se produisant dans un milieu où s'exerce la chlorovaporisation, l'éthérification et la déshydratation des alcools terpéniques soient des conséquences de ce phénomène.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne).

N° 40. — Remarques sur les métamorphoses et les migrations des combinaisons du groupe du linalol chez les plantes; par M. Eugène CHARABOT.

Dans mes précédentes communications (1), j'ai établi la nature des premières modifications subies par le linalol dans les végétaux.

(1) CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 1083; *C. R.*, t. 130, p. 257.

A la suite de ce travail, un nouveau problème se pose consistant à suivre plus loin le cheminement du linalol ou de ses dérivés.

La feuille étant, selon l'heureuse expression de M. Dehérain, le laboratoire dans lequel se forment les principes immédiats de la plante, il convient, pour suivre méthodiquement une série complète de transformations, de s'adresser à un végétal dont les feuilles, les fleurs et les fruits renferment des huiles essentielles, telles que le linalol se trouve déjà formé dans les feuilles. L'oranger (*citrus bigaradia*) répond bien à ces conditions.

Les beaux travaux d'Isidore Pierre et ceux de MM. Berthelot et André, entre autres, ont montré que les principes immédiats élaborés par les feuilles cheminent à travers les fleurs pour se trouver plus tard, tels quels ou modifiés, dans les fruits. Il en est évidemment ainsi des huiles essentielles, de sorte que l'essence que l'on rencontre dans les oranges provient de la transformation de l'essence de fleurs d'oranger qui, elle-même, a eu comme origine l'essence de feuilles.

Cette remarque va me permettre de pousser l'étude des métamorphoses des composés de la série du linalol plus loin que ne pouvaient le comporter les observations que j'ai décrites précédemment.

J'ai montré que le linalol se transforme tout d'abord, partie en éther, partie en terpènes, de sorte que les premières modifications subies par cet alcool dans la plante sont dues à des phénomènes de déshydratation, s'accomplissant sous l'influence de la chlorophylle.

L'essence de feuilles d'oranger (1) renferme une proportion notable d'éthers acétiques du linalol et du géraniol (environ 60 0/0), ainsi que du linalol et du géraniol libres (environ 20-25 0/0). Par contre, la quantité de limonène qui y est contenue est assez faible au début de la végétation. Lorsque les feuilles sont complètement développées et bien vertes, l'élimination d'eau n'a plus pour effet la formation d'éthers, mais bien celle de limonène droit. C'est ainsi qu'une essence préparée au moyen de feuilles ayant atteint leur maximum de coloration possédait un pouvoir rotatoire de $-1^{\circ}3'$ seulement, au lieu de -5 à -6° , pouvoir rotatoire de l'essence normale (mélange de jeunes pousses et de feuilles), et ne renferme plus que 50 0/0 d'éthers (2).

Lorsque l'huile essentielle arrive dans la fleur, elle dévie vers

(1) CHARABOT et PILLET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 853; t. 21, p. 74.

(2) L'essence en question a été préparée à la Gaude (Alpes-Maritimes) par M. Gazielly, à qui j'adresse tous mes remerciements.

droite le plan de polarisation de la lumière, la proportion de limonène y est alors plus importante, au contraire, sa richesse en éther (15 0/0) et sa richesse en alcool total (50 0/0) sont moindres. La proportion du géraniol par rapport à celle du linalol semble avoir augmenté dans la fleur, ainsi que paraît l'indiquer le faible pouvoir rotatoire de la portion alcoolique que j'ai extraite de l'essence de néroli, au moyen de l'anhydride phthalique.

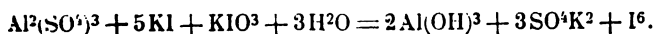
Lorsque l'essence ayant continué à évoluer, se trouve localisée dans l'écorce d'orange, la proportion de limonène devient considérable, tandis que les alcools ont à peu près complètement disparu : le linalol a donné du limonène par déshydratation dans les parties où s'exerce activement la chlorovaporisation, le géraniol s'est converti en citral dans les organes qui fixent énergiquement l'oxygène.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur les borates métalliques; L. OUVRARD (*C. R.*, t. 130, p. 172; 22.1.1900). — L'auteur a cherché à obtenir des borates tribasiques, cristallisés, en opérant par voie sèche. Il fait agir à cet effet, sur l'anhydride borique, des fluorures métalliques, en présence d'un fondant. Le borate de cadmium se prépare en chauffant jusqu'à fusion un mélange équimoléculaire de fluorhydrate de fluorure de potassium et d'anhydride borique auquel on ajoute 1 mol. d'oxyde de cadmium. Il se dégage du fluorure de bore. Après refroidissement, on reprend le culot par l'eau; celui-ci se désagrège et laisse des aiguilles de borate tricadmique. On peut remplacer CdO par CdCl_2 , à la condition de n'en pas mettre en excès. Le borate tricadmique n'est attaqué ni par l'eau froide, ni par l'eau chaude, il se dissout dans les acides étendus. G. ANDRÉ.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'aluminium; Alfred STOCK (*C. R.*, t. 130, p. 175; 22.1.1900). — En faisant réagir un mélange d'iodure et d'iodate de potassium sur la solution d'un sel d'aluminium, on précipite de l'alumine hydratée avec mise en liberté d'iode :



La réaction, très lente à froid, est complète au bain-marie en quelques minutes et, en éliminant en même temps l'iode par l'hypo-sulfite, on peut l'utiliser pour le dosage de l'aluminium. Le ppté se rassemble bien et se lave facilement. On peut même supprimer l'hypo-sulfite en chauffant pendant une heure et en employant, pour éviter le dépôt d'iode, un réactif renfermant la quantité double de KI. — Le réactif ci-dessus permet également de doser quantitativement le fer.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

Rassegna dei nuovi medicinali chimici (1895-1900). M. le Dr Chev. Giovanni Posserro, directeur en chef du Laboratoire d'analyses de la ville de Turin, vient de faire paraître la deuxième édition de sa *Rassegna dei nuovi medicinali chimici*.

Cette nouvelle édition est beaucoup plus complète que la première comprenant tous les nouveaux médicaments chimiques introduits en thérapeutique depuis 1895.

Etant donné le nombre toujours croissant des nouveaux médicaments chimiques, les livres de ce genre sont absolument indispensables, car ils constituent un complet *vade mecum*. Il est presque impossible au pharmacien de se tenir constamment au courant des nouveaux médicaments introduits dans la thérapeutique, surtout quand ces produits n'ont qu'une durée éphémère comme cela arrive bien fréquemment.

Les préparations opothérapiques étant présentement en grande faveur, monsieur le Dr Posserro y a consacré un chapitre entier, où le pharmacien aussi bien que le médecin trouveront, outre la description, des détails très intéressants sur le mode de préparation des nouveaux produits organothérapiques employés quelquefois avec succès, dans les diverses altérations pathologiques.

L. G. BONELLI.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1900.

Présidence de M. ENGEL, président.

M. BLANC, à propos du procès-verbal, dit que dans la communication de M. LABBÉ sur l'oxydation du citronellyloxysulfonate de sodium, celui-ci avance qu'il obtient au moyen de l'acide chromique des dérivés tout différents de ceux que donne le citronellal et qu'il obtient de l'isopulégone. Or, les travaux de M. Tiemann ont montré qu'on obtenait, en oxydant le citronellal, précisément l'isopulégone.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. BERTHELOT (Daniel), professeur agrégé à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, 3, rue Mazarine.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. PERRAUDIN, pharmacien, 70, rue Legendre, présenté par MM. LAFAY et BÉHAL ;

M. BENECH (Élophé), docteur en médecine, 34, rue Monge, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. MARTINE (Camille), licencié ès-sciences, 7, rue de l'Écluse, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DUSSET (Henri), licencié ès-sciences, 44, rue Maloherbes, à Lyon, présenté par MM. GRIGNARD et MONTALAND ;

M. GUILBAUD (Gaston), pharmacien de 1^{re} classe, à Bressuire (Deux-Sèvres), présenté par MM. DELÉPINE et MOUNEYRAT ;

M. le professeur IVAN KONDAKOW, 39, rue de Riga, à Jurieff (Russie), présenté par MM. ENGEL et BÉHAL.

M. LABBÉ a déposé un pli cacheté à la date du 23 février.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le Guide pratique de teinture moderne, de M. V. Thomas ;
La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;
Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach
Memorias de la real academie de ciencias exactas fisicas y naturales de Madrid, tome 16.

Lexikon der Kohlenstoff Verbindungen, de M. M. Richter ;
Rassegna dei nuovi medicamenti chimici, de Giovanni Possetto
Sammlung chemischer und chemisch technischer Vortrage, sous la direction du professeur Félix B. Ährrens.

M. le Président annonce que le Conseil s'est préoccupé de recevoir dignement les étrangers.

Il a décidé de faire une réception et un banquet offert aux professeurs de chimie du monde entier et aux membres étrangers du Congrès de chimie appliquée. La dépense évaluée serait d'environ 3,000 francs.

Le vote est renvoyé à 15 jours.

Le Président annonce également que le Conseil, à l'unanimité propose à la Société de nommer comme président d'honneur à vie M. Berthelot. Il sera procédé à l'élection dans la séance du 23 mars.

M. BROCHET, en étudiant l'électrolyse du chlorure de potassium en solution est arrivé aux conclusions suivantes :

a) En milieu neutre et à froid :

1° La quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur est employée *uniquement* à la formation d'hypochlorite de potassium ;

2° Au fur et à mesure de sa production, cet hypochlorite est détruit en partie, soit par réduction cathodique (que l'on peut supprimer par addition de chromate) soit par transformation de l'hypochlorite en chlorate de potassium.

La quantité d'hypochlorite que peut renfermer une solution est donc limitée et lorsque la teneur limite est atteinte, à toute quantité d'hypochlorite formée, correspond une quantité équivalente transformée en chlorate ;

3° Cette transformation d'hypochlorite en chlorate se fait avec perte d'oxygène. L'électrolyse (indirecte) de l'eau admise jusqu'à n'exister donc pas ;

4° Dans ces conditions, le chlorate formé est dû *seulement* à l'action secondaire.

b) En milieu neutre et à chaud, la réaction se passe exactement de la même façon ; mais l'hypochlorite se transformant plus facilement en chlorate, la liqueur renferme moins d'hypochlorite, de sorte que la réduction cathodique est plus faible.

c) En milieu alcalin, alors qu'Ettel admet que le chlorate se forme surtout par réaction primaire, Forster n'en admet pas l'autre. Ces théories ne peuvent être ni infirmées, ni confirmées ; mais il y a lieu de croire que même lorsque l'hypochlorite ne peut être décelé dans les solutions, il se forme cependant, mais est transformé instantanément en chlorate. Dans ce cas, naturellement, il y aura électrolyse de l'eau par suite de l'alcali en solution.

M. A. GAUTIER expose le résultat de ses recherches sur la localisation de l'arsenic dans les différents organes. Il décrit la méthode qu'il emploie pour la recherche de l'arsenic.

M. BLANC proteste contre la réclamation de priorité formulée contre lui par M. W. H. Perkin junior dans le dernier numéro des *Proceedings*, au sujet de l'action du chlorure d'aluminium sur l'antypiride camphorique. En publiant tout récemment une courte note sur les produits secondaires qui se forment concurremment avec l'acide isolaurolique, M. Blanc n'a fait que poursuivre l'étude d'une réaction qu'il a découverte. Il ne peut donc tenir compte de la réclamation de M. Perkin.

M. C. MARIE, par oxydation de l'acide $\text{PO}^2\text{H}^3\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$, a obtenu l'acide $\text{PO}^3\text{H}^3\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ F. 170°. Il a préparé les sels de sodium, de plomb et d'argent de cet acide. — Par les iodures alcooliques et le chlorure d'argent, on obtient les éthers dont l'étude est en cours, ainsi que celle des éthers de l'acide $\text{PO}^2\text{H}^3\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ obtenus soit au moyen des iodures et du sel d'argent, soit par l'action de l'oxyde d'argent sec sur le mélange d'acide libre et de bromure alcoolique.

M. LE CHATELIER présente une note de M. G. Rosset, intitulée : *Etude sur l'égouttement pour une méthode de détermination des poids moléculaires* ».

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 41. — Sur l'électrolyse du chlorure de potassium ;
par M. André BROCHET.**

L'électrolyse des chlorures alcalins sans diaphragme est de toutes les questions d'électrochimie celle qui a été le plus étudiée au point de vue théorique et au point de vue pratique. On sait qu'il y a formation d'hypochlorite et de chlorate suivant les conditions que, en outre, une certaine quantité d'eau est décomposée.

La préparation des hypochlorites est assez délicate par suite de l'hydrogène formé à la cathode ; de plus, ainsi que l'a indiqué Oettel (1), on ne peut dépasser une certaine teneur en hypochlorite correspondant dans le cas du sel de potassium à 12^{gr},7 de chlor par litre, soit 4 degrés chlorométriques. Ce chiffre n'a rien d'absolu, il peut d'ailleurs être dépassé de beaucoup comme nous le verrons tout à l'heure.

Quant à la préparation du chlorate de potassium électrolytique elle est maintenant industrielle, au point que la quantité produite actuellement en France, en Suisse et en Suède dépasse celle de l'Angleterre qui avait autrefois le monopole à peu près exclusif de la fabrication des chlorates.

Le chlorate de soude quoique plus difficile à séparer est également industriel. Il en est résulté une baisse considérable du prix de ces produits, baisse arrêtée par suite d'une entente entre les producteurs européens.

La préparation du chlorate de potassium est d'ailleurs l'opération la plus aisée que l'on puisse effectuer puisqu'il suffit d'électrolyser à peu près dans n'importe quelle condition, une solution de chlorure de potassium, pour avoir un rendement dépassant 50 0/0 du poids calculé d'après la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur.

Étant donnée l'importance industrielle de l'électrolyse des chlorures, on conçoit aisément qu'un grand nombre de travaux aient été entrepris sur la question.

Bien qu'il paraisse à priori excessivement simple, le côté thé-

(1) *Zeit. f. Elektrochimie*, t. 1, p. 357.

rique est beaucoup plus compliqué; diverses théories ont été proposées par Ettel, Wohlwill, Haber, etc...

La plupart de ces théories sont basées sur la formation respective des chlorates et hypochlorites d'après la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur, etc...

Je ne m'y arrêterai pas, à mon avis la théorie d'Ettel est la seule discutable et la seule qui se rapproche de la réalité des faits.

Ettel (1) admet que le chlorate peut prendre naissance par deux processus différents :

1° *Par formation primaire*, par suite de l'action du chlore de l'anode sur l'alcali qui se trouve dans le voisinage et qui est remplacé par celui obtenu à la cathode.

2° *Par formation secondaire*, par suite de la production d'hypochlorite et de sa transformation en chlorate.

En cherchant à déterminer la quantité de chlorate formée respectivement par chacune de ces deux réactions, j'ai été conduit à faire toute une série de recherches sur lesquelles je reviendrai ultérieurement et j'ai notamment suivi, pas à pas, la formation de l'hypochlorite et du chlorate, au début de la réaction.

Une étude de ce genre a été faite récemment par M. Foerster (2) qui étudie le cas absolument général, aussi a-t-il une réduction considérable de l'hypochlorite formé et, de ce fait, un mauvais rendement en hypochlorite et chlorate. Dans les conditions où il opérait : 500 cc. d'une solution neutre de chlorure de sodium à 30 0/0, électrolysée avec une intensité de 4,5 ampères, ce qui correspond à une densité de courant de 0,075 ampère par centimètre carré d'anode et 0,18 ampère par centimètre carré de cathode, la quantité d'électricité qu'il employait était utilisée de la façon suivante : 15 0/0 était employée à l'électrolyse de l'eau, 50 0/0 était employée à la réduction de l'hypochlorite formé; de sorte que le rendement réel correspondait seulement à 35 0/0 de la quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur, et cela malgré une très forte densité de courant cathodique qui, on le sait, diminue les chances de réduction.

J'avais eu l'idée pour simplifier mes recherches d'éviter la réduction en employant le procédé indiqué par E. Müller (3) et consistant à ajouter une faible dose de bichromate de potassium dont le rôle est encore inconnu.

(1) *Zeit. f. Elektrochimie*, t. 5, p. 1.

(2) *Ibid.*, t. 6, p. 11.

(3) *Ibid.*, t. 5, p. 469.

Dans les conditions où je me suis placé, la réduction était à peu près complètement supprimée, aussi l'opération était-elle beaucoup plus rapide.

I. — *Appareil et accessoires.*

Electrolyseur. — Je me suis servi, pour toutes ces expériences, d'un petit bocal de 200 cm³ muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Par un de ces trous passait un tube servant à fixer le thermomètre, faire les prises d'essai, ajouter du liquide, etc. ; par l'autre passait un gros tube terminé par une boule destinée à arrêter les mousses. A cette boule était soudé un tube fin trois fois recourbé permettant de recueillir les gaz dégagés sur la cuve à eau. Les deux électrodes étaient formées par deux lames de platine-iridié à 10 0/0; elles étaient égales de 66 × 33 mm., soit 44 cm² de surface totale.

Mesure de la différence de potentiel aux bornes. — Pour cette mesure j'ai adopté le dispositif suivant : Deux lames de plomb de un centimètre sur huit sont fixées parallèlement sur une planchette de bois. Sur chacune de ces lames se trouve vissée une borne reliée par un fil avec une des bornes de l'électrolyseur. D'autre part une poignée en bois traversée par deux tiges de cuivre reliées chacune avec une des bornes du voltmètre, permet de faire la lecture au moment voulu en appuyant les deux tiges de cuivre sur les deux lames de plomb. Pour éviter un court-circuit accidentel entre celles-ci, elles sont séparées par une baguette en matière isolante, ce dispositif est assez pratique surtout lorsque l'on a un certain nombre d'appareils en fonctionnement.

Voltmètre à gaz tonnant. J'emploie un appareil basé sur le principe de celui indiqué par Ettel pour la mesure des rendements par l'analyse des gaz. Il est formé d'une bouteille de pile au bichromate fermée par un bouchon de caoutchouc par lequel passent de grosses tiges de nickel soudées à l'argent avec les électrodes. Celles-ci sont formées de deux lames cylindriques de nickel, percées d'un certain nombre de trous pour assurer la circulation de l'électrolyte consistant en une solution de soude pure à 15 0/0.

Un tube à dégagement muni d'un émousseur permet de recueillir les gaz sur la cuve à eau.

L'appareil ainsi constitué est très robuste, très stable. Avec une bouteille de un litre et demi on peut faire des mesures jusqu'à 10 et même 15 ampères sans échauffement sensible, avec deux litres on peut aller jusqu'à 25 ampères.

II. — *Mode opératoire.*

L'électrolyseur était mis en circuit avec six accumulateurs, un ampèremètre à plusieurs sensibilités, un rhéostat de réglage et un voltamètre à gaz tonnant. Pour tous les essais qui vont suivre, j'ai opéré de la façon suivante : l'électrolyseur était placé dans l'eau, l'intensité du courant était maintenue constamment à 2 ampères, ce qui donnait comme densité de courant :

$$D_a = D_o = 0,045 \text{ A par centimètre carré.}$$

Analyse des gaz. — Les mesures gazométriques étaient faites suivant la méthode d'Éttel; à cet effet, deux éprouvettes graduées étaient fixées sur le même support, de façon à pouvoir en coiffer simultanément les deux tubes à dégagement de l'électrolyseur et du voltamètre. Lorsque le volume des gaz était suffisant, les deux éprouvettes étaient retirées ensemble. Le niveau de la cuve était maintenu constant par un courant d'eau.

Le calcul des rendements se trouvait beaucoup simplifié par suite de l'absence de réduction. En effet, le volume d'oxygène mesuré dans les gaz de l'électrolyseur était proportionnel à la quantité d'électricité perdue sous forme d'électrolyse de l'eau.

Le volume d'oxygène des gaz du voltamètre étant proportionnel à la quantité d'électricité totale ayant passé dans les appareils, la différence entre ces deux volumes donnait donc l'oxygène absorbé pour l'oxydation du chlorure, soit à l'état de chlorate, soit à l'état d'hypochlorite (quantité d'oxygène O ou quantité de chlore équivalente Cl^2). Pour pouvoir comparer ces valeurs, correspondant soit à l'oxydation totale, soit à l'électrolyse de l'eau, elles sont naturellement ramenées à cent.

Dosage des solutions. — Les prises de liquide étaient de un centimètre cube, après chaque prise une quantité équivalente de solution neuve était ajoutée à l'électrolyseur. Le degré chlorométrique était obtenu par la liqueur de Penot avec le papier amidonné ioduré comme indicateur. Le pouvoir oxydant total était obtenu au moyen du sulfate ferreux et du permanganate de potassium.

Dans tous ces essais, le pouvoir oxydant est calculé en chlore par litre (Cl^2 pour $ClOK$ et $3Cl^2$ pour ClO^3K). La quantité de solution étant uniformément de 200 cc., il suffit de diviser les nombres indiqués par 5, pour avoir les valeurs réelles. Il en est de même pour le chlore théorique et le chlore total.

III. — *Electrolyse d'une solution neutre de chlorure de potassium.*

Expérience 1. — La solution renfermait par litre :

200 gr. de chlorure de potassium.

10 gr. de bichromate de potassium.

Soit 6^{gr},8 CrO³ total et 3^{gr},4 CrO³ libre.

Cette solution était donc légèrement acide. Au bout d'un certain temps, la teinte orangée du bichromate fait place à la teinte jaune du chromate neutre.

TABLEAU I. — *Expérience 1.*

DURÉE.	TEMPÉRATURE.	DIFFÉRENCE de potentiel aux bornes.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
		volts	p. 100	p. 100
0.....	16°	3,8	»	»
2 minutes.....	»	3,9	6.2	93.8
10 —	»	4	0.9	99.1
20 —	»	4,1	1.2	98.8
30 —	»	»	1.6	98.4
40 —	»	»	2.2	97.8
50 —	15,5	4,15	2.4	97.6
60 —	»	»	3.5	96.5
70 —	»	»	5.8	94.2
80 —	»	4,2	6.6	93.4
90 —	»	»	7.6	92.4
100 —	»	»	9.8	90.2
110 —	»	»	10.1	89.9
120 —	»	4,2	13.6	86.4
130 —	»	»	15.0	84.0
200 —	»	»	21.2	78.8
210 —	»	»	23.6	76.4
220 —	»	»	25.2	74.8
230 —	15,5	4,2	25.5	74.5

Les résultats de cette expérience sont consignés dans I tableaux I et II. La durée a été de quatre heures, la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur était donc de 8 ampères-heure. Un ampère-heure libérant

$$\frac{35,5 \times 3.600}{96\,525} = 1^{\text{gr}},325 \text{ Cl.}$$

La quantité théorique de chlore formée était donc de 10^{gr},6. 1

quantité obtenue étant de 8^{gr},9 (200 cc. à 44^{gr},5 par litre), le rendement moyen pour ces quatre heures est donc de $\frac{8,9}{10,6}$, soit 84 0/0 de théorie, tant à l'état d'hypochlorite que de chlorate.

TABLEAU II. — *Expérience 1.*

DURÉE.	Degré chlorométrique.	CHLORE TOTAL dosé	CHLORE de l'hypochlorite.	CHLORE du chlorate.
minutes.....	1,7	5,4	5,4	0,0
—	3,4	11,2	10,8	0,4
—	4,9	17,5	15,7	1,8
—	5,9	23,0	18,6	4,4
—	6,7	29,0	21,5	7,5
—	7,0	34,6	22,7	12,2
—	7,3	38,0	23,4	15,6
—	7,3	44,5	23,4	21,1

Expérience 2. — A titre de comparaison, l'essai précédent a été commencé dans les mêmes conditions. Il a donné des résultats un peu près semblables. Je n'indique que quelques-unes des valeurs obtenues pour montrer la différence (tableau III).

Les valeurs sont légèrement inférieures à celles de l'essai précédent. Le degré chlorométrique final était très voisin, 7^o,2 au lieu de 7^o,3. La quantité de chlore totale était de 46^{gr},5 par litre, soit 11^{gr},3 pour 200 cc., au lieu de 11^{gr},9 indiqués par la théorie. Le rendement moyen pour une durée de 4 heures et demie était donc de 78 0/0.

TABLEAU III. — *Expérience 2.*

DURÉE.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.	DURÉE.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
	p. 100	p. 100		p. 100	p. 100
3 minutes.....	9.4	90.6	120 minutes.....	18.4	81.6
15 —	6.8	83.2	165 —	24.7	75.3
30 —	4.1	95.9	195 —	25.8	74.2
45 —	8.2	91.8	265 —	27.5	73.5

Expérience 3. — La solution renfermait par litre :

200 gr. de chlorure de potassium.

1^{gr},25 de chromate neutre de potassium.

Soit 0^{gr},643 CrO₃ par litre.

Le point de départ était donc une solution rigoureusement neutre. Les résultats figurent sur le tableau IV. L'opération a duré 3 heures, le degré chlorométrique final était de $6^{\circ},4$, soit $20^{\text{gr}},5$ de chlore actif par litre. L'oxydation totale représentait $6^{\text{gr}},28$ de chlore au lieu de $8^{\text{gr}},1$ demandés par la théorie, soit un rendement de 77,8 0/0.

TABLEAU IV. — *Expérience 3.*

DURÉE.	TEMPÉRATURE.	DIFFÉRENCE de potentiel aux bornes.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
		volts	p. 100	p. 100
0.....	15°	3,8	»	»
5 minutes.....	»	3,95	0,4	99,6
15 —	»	4	1,3	98,7
30 —	»	»	2,0	98,0
45 —	»	4,15	3,8	96,2
60 —	»	4,2	5,8	94,2
75 —	15	4,25	8,7	91,3
90 —	»	»	13,3	86,7
105 —	»	4,35	21,3	78,7
120 —	»	4,35	28,0	72,0
135 —	»	»	29,3	70,7
150 —	»	»	29,7	70,3
165 —	»	»	32,0	67,0
180 —	15	4,35	32,5	67,5

IV. — *Electrolyse d'une solution faiblement alcaline.*

Expériences 4, 5 et 6. — La solution renfermait par litre :

200 gr. de chlorure de potassium.

2 gr. de bichromate de potassium (soit $0^{\text{gr}},68$ CrO_3).

2 gr. de potasse caustique (soit une alcalinité de $1^{\text{gr}},6$).

Ces trois expériences ont été faites dans des conditions identiques.

Les résultats des expériences 4 et 5 sont consignés dans le tableau V, ceux de l'expérience 6 dans le tableau VI. Les résultats de l'expérience 5 figurent en outre sur le diagramme de la page 20.

Le degré chlorométrique final obtenu pour chacun de ces trois essais était de : $5^{\circ},15$, $4^{\circ},7$ et $5^{\circ},45$.

Le rendement moyen calculé d'après le dosage était de :

81,2 0/0 pour 2 heures (exp. 4).

79,3 0/0 pour 4 heures (exp. 5).

67,5 0/0 pour 4 heures (exp. 6).

TABLEAU V (A, décomposition de l'eau; B, oxydation totale).

DURÉE.	EXPÉRIENCE 4.				EXPÉRIENCE 5.			
	I.	U.	A.	B.	I.	U.	A.	B.
		volts	p. 100	p. 100		volts	p. 100	p. 100
.....	12.5	3,65	»	»	16.	3,4	»	»
minutes.....	15	3,7	2.0	96.0	»	»	»	»
» 30 ».....	»	»	»	»	17	3,7	0.8	99.2
minutes.....	17	»	3.3	96.7	»	»	1.3	98.7
—	17.5	3,8	3.6	96.4	17	3,8	2.4	97.6
—	17.5	3,8	4.2	95.8	18	3,8	4.5	95.5
—	18	3,85	9.2	90.8	18	3,8	9.2	90.8
—	»	3,85	10.7	89.3	»	»	»	»
—	18	3,85	16.5	83.5	18	3,85	11.5	88.5
—	18	3,85	27.3	72.7	»	»	16.8	83.2
—	»	»	31.0	69.0	19	»	18.0	82.0
—	»	»	»	»	»	»	19.6	80.4
—	»	»	»	»	19	3,85	23.4	76.6
—	»	»	»	»	»	»	24.6	75.4
—	»	»	»	»	»	»	24.4	75.6
—	»	»	»	»	20	3,85	25.2	74.8

TABLEAU VI. — Expérience 6.

DURÉE.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.	DURÉE.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
	p. 100	p. 100		p. 100	p. 100
1 minutes.....	3.0	97.0	180 minutes.....	34.9	65.1
—	29.8	70.2	240 —	35.2	64.8

Expérience 7. — La solution renfermait par litre :

200 gr. de chlorure de potassium.

10 gr. de chromate neutre de potassium (soit 5^{gr},15 CrO₃).

10 gr. de potasse caustique.

Les résultats de cette expérience figurent dans le tableau VII. Dès début, l'électrolyse de l'eau est déjà considérable. Elle croît rapidement, et, en une heure, l'appareil est en marche constante. Le degré chlorométrique, qui était de 1°,05 au bout de trois quarts d'heure, s'élève un peu, puis redescend à 1° et se maintient constamment à cette valeur. Le dosage final donne une teneur en chlore de 27^{gr},5 par litre, soit 5^{gr},5 pour 200 cc., au lieu de 7^{gr},96 indiqués par la théorie. Le rendement moyen pour une durée de dix heures est donc de 69 0/0.

TABLEAU VII. — *Expérience 7.*

DURÉE.	TEMPÉRATURE.	DIFFÉRENCE de potentiel aux bornes.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
		volts	p. 100	p. 100
0.....	16°	3,7	»	»
5 minutes.....	»	»	14.3	85.7
10 —	»	3,9	14.9	85.1
20 —	»	»	20.2	79.8
30 —	16	4	32.5	67.5
90 —	»	4	36.0	64.0
180 —	16	4	35.4	63.6

V. — *Electrolyse d'une solution fortement alcaline.*

On a vu, dans la série précédente d'essais, que l'électrolyse l'eau croît rapidement avec l'alcalinité de la solution; si on augmente cette teneur en alcali, l'électrolyse de l'eau s'élève encore et la teneur en hypochlorite tend vers zéro (1). A ce moment le chromate n'a plus d'utilité, le chlorate, ainsi que l'a indiqué Cettel, étant complètement irréductible. Je donne, à titre d'exemple, quelques essais suivants :

Expériences 8, 9, 10 et 11. — Ces essais ont été faits toujours dans les mêmes conditions. Le tableau VIII indique la teneur en chlorure de potassium et alcali par litre, l'oxydation totale et l'électrolyse de l'eau, les deux dernières valeurs s'appliquant à l'appareil en marche normale.

TABLEAU VIII. — *Expériences 8, 9, 10 et 11.*

NUMÉRO de l'expérience.	KCl par litre.	KOH par litre.	DÉCOMPOSITION de l'eau.	OXYDATION totale.
	grammes	grammes	p. 100	p. 100
8.....	200	100	46.7	53.3
9.....	100	200	70.0	30.0
10.....	50	300	79.0	21.0
11.....	10	300	88.0	12.0

Dans ces conditions, le produit formé est uniquement du chlorure de potassium. Je signale ces expériences, pour montrer que, si

(1) CETTEL, *loc. cit.*

ibles quantités d'alcali modifient la marche de l'opération et augmentent rapidement l'électrolyse de l'eau, cette électrolyse de l'eau croît plus que lentement avec l'augmentation d'alcali lorsque celui-ci est en grande quantité; de sorte que, si l'on emploie des sels alcalins renfermant très peu de chlorure, l'oxydation de ce dernier est relativement considérable.

TABLEAU IX. — Résumé des expériences.

Sens de l'expér.	KCl par litre.	KOH par litre.	CrO ³ par litre.	TEN- PÉRATURE.	DIFFÉRENCE de potentiel aux bornes.	Degré chlorométrique.	Durée de l'expérience.	Rendement moyen.	Oxydation totale à la fin de l'essai.	Décomposition de l'eau à la fin de l'essai.
	gr.	gr.	gr.		volts		heures	p. 100	p. 100	p. 100
1.....	200	0	6,8	15,5 à 16°	3,8 à 4,2	7°3	4	84.0	74.5	15.5
2.....	200	0	6,8	15,5 à 16°	3,3 4,15	7,2	4½	78 0	72.5	27.5
3.....	200	0	0,64	15°	3,8 4,35	6,4	3	77.8	67.5	32.5
4.....	200	1,6	0,68	11,5 à 18°	3,65 3,85	5,15	2	81.2	69.0	31.0
5.....	200	1,6	0,68	16 à 20°	3,4 3,85	4,7	4	79.3	74.8	25.2
6.....	200	1,6	0,68	17 à 19°		5,45	4	67.5	64.8	35.2
7.....	200	10,0	5,15	16°	3,7 4	1	3	69.0	61.6	35.4
8.....	200	100,0	6,8	11 à 17°	3,6 3,85	0	3½	55.2	53.3	46.7

Ainsi que l'indique Ettel, il faut donc, dans les électrolyseurs à gaz tonnant employer des alcalis excessivement purs, tout au moins au point de vue chlorure. Il sera bon, en tout cas, d'analyser les gaz d'un appareil neuf. Naturellement il faudra toujours remplacer l'eau décomposée par de l'eau distillée. Une bonne précaution, lorsqu'on emploie un appareil nouvellement chargé, sera de le faire marcher à blanc pendant un certain temps.

VI. — Discussion des expériences.

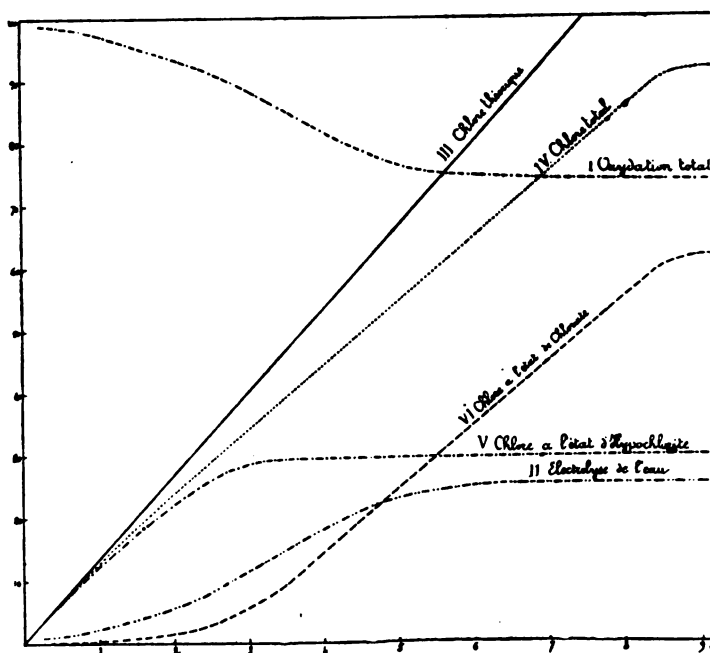
Toutes ces expériences ont été faites dans les mêmes conditions de quantité de liquide, d'intensité, de densité de courant, de température, etc., et avec les mêmes électrodes.

Examinons les résultats contenus dans le tableau IX en commençant par ceux de l'expérience 5 qui figurent sur le diagramme, ce qui permet de mieux se rendre compte du phénomène.

Au début, l'oxydation totale (hypochlorite et chlorate) mesurée d'après la méthode d'Ettel, représente 99,2 0/0 de la quantité

d'électricité passant dans l'électrolyseur. Ce rendement élevé nua, peu à peu, comme l'indiquent le tableau et la courbe I. A d'un certain temps, il devient constant et atteint alors 75 0/0.) troluse de l'eau (courbe II) représente à ce moment 25 0/0 quantité d'électricité.

Les produits formés par l'électrolyse : chlorate, hypoch sont exprimés en grammes de chlore correspondant par litre que le chlore total et le chlore théorique. Le chlore total (cour



Courbes représentant l'électrolyse d'une solution froide de chlorure de potassium additionné de chromate.

est proportionnel à la quantité de courant employée à l'oxy totale; cette quantité allant en diminuant lentement au dé courbe représentative du chlore total s'éloignera peu à p celle du chlore théorique (courbe III). Elle deviendra elle- une droite, lorsque l'oxydation totale sera constante, ju- moment où le chlorate commence à se déposer.

La courbe du chlore à l'état d'hypochlorite (V) se confon la précédente pendant un certain temps, puis s'en éloigne devenir horizontale lorsque l'hypochlorite a atteint sa limite.

La courbe du chlore à l'état de chlorate (VI), d'abord horizontale, se redresse pour devenir parallèle à celle du chlore total lorsque l'hypochlorite devient constant.

Ceci étant établi, quelle sera l'influence sur les rendements et notamment sur les courbes de l'acidité et de l'alcalinité de la liqueur?

Dans les expériences 1 à 6, les résultats seront comparables. Avec une légère acidité (exp. 1 et 2), l'oxydation totale n'est pas très élevée au début; elle croît peu à peu à mesure que l'acidité apparente diminue et que la teinte de la solution passe de l'orangé au jaune. A part cela, les courbes I et II ont une allure générale absolument pareille dans tous les cas. Il en est de même pour les courbes du chlore. Avec une légère acidité, on arrive à 7°,3 chlorométrique comme *valeur limite*, en liqueur neutre à 6,4, en liqueur légèrement alcaline à des chiffres variant de 4,7 à 5,45. L'alcalinité croît et arrive à 10/0, des différences notables se font alors sentir. La décomposition de l'eau, qui débute avec une valeur assez élevée, devient rapidement constante; l'inverse a lieu pour l'oxydation totale. Naturellement le rendement diminuant, la courbe du chlore total s'écarte davantage de celle du chlore théorique. Le chlore hypochlorite atteint une valeur peu élevée (1°), de sorte que le chlore à l'état de chlorate et le chlore total sont sensiblement égaux.

Si l'alcalinité augmente, la décomposition de l'eau et l'oxydation totale sont constantes dès le début de l'essai, l'hypochlorite disparaît, de sorte que le chlore total et le chlore à l'état de chlorate se confondent.

Influence du chromate. — Le chromate, en évitant la réduction, permet d'arriver plus rapidement à la *valeur limite* de l'hypochlorite; peut-être ce fait est-il cause que le degré chlorométrique obtenu est plus élevé. Ettel avait, en effet, indiqué que l'on ne pouvait dépasser 16°,2 d'hypochlorite de potassium par litre, soit 12°,7 de chlore (4° chlorométrique). Or, je suis arrivé jusqu'à 7°,3 chlorométrique, soit 23°,5 de chlore ou 29°,8 d'hypochlorite de potassium (ClOK) par litre.

VII. — Conclusions.

En appliquant à l'électrolyse du chlorure de potassium à froid, le très intéressant procédé signalé par Müller, permettant de supprimer la réduction cathodique, j'ai pu :

1° Vérifier un certain nombre de faits signalés par différents auteurs pour le cas général et notamment l'action de l'alcalinité;

2° Arriver à une teneur en chlore actif à peu près double de celle qui avait été indiquée par Ettel ;

3° Montrer que l'on pouvait à froid, en liqueur neutre, obtenir du chlorate de potassium avec un rendement de 70 0/0 environ (calculé d'après la quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur.)

Dans tous ces essais, je m'arrêtai au moment où l'appareil était en marche normale, c'est-à-dire quand l'électrolyse de l'eau était constante, quelques expériences complémentaires que j'ai faites m'ont montré qu'à partir de ce moment, la formation du chlorate était bien proportionnelle au chiffre d'oxydation calculé d'après l'analyse des gaz. Je ferai remarquer, à ce propos, combien est faible la solubilité du chlorate de potassium dans les solutions concentrées et froides de chlorure de potassium, de sorte qu'il ne tarde pas à se déposer.

Cette solubilité qui atteint seulement 7 0/0 dans l'eau pure tombe à 1, 1 0/0 dans une solution saturée de chlorure.

Influence de l'acide chromique. — Quelle est la cause de l'action de l'acide chromique ? Müller avait été amené à l'étudier, à la suite de travaux de Förster et Jorre sur la « stabilité des solutions d'hypochlorite » (1). Ces auteurs avaient remarqué que l'acide hypochloreux libre activait la transformation de l'hypochlorite en chlorate. Müller pensa alors que l'addition d'acides minéraux, et notamment d'acide chromique, favoriserait cette transformation. Ce qui fut confirmé. L'électrolyse d'une solution chaude de chlorure, en présence de bichromate de potassium, dépassait même ses prévisions, car non seulement la transformation de l'hypochlorite en chlorate était plus rapide, mais également la réduction était supprimée (même en milieu légèrement alcalin comme je viens de le montrer). On ne peut dans ce cas attribuer cet effet à l'acide chromique lui-même. Le chromate neutre n'agit pas sur une solution neutre d'hypochlorite de sodium, et celle-ci ne perd son titre chlorométrique qu'à la longue, tandis que les solutions à peine acides, formées par électrolyse du chlorure de potassium neutre additionnées avant l'essai de bichromate de potassium perdent du jour au lendemain, la presque totalité de leur chlore actif. Le plus curieux est qu'à mesure que le degré chlorométrique disparaît, la solution reprend peu à peu sa teinte orangée primitive due à la présence du bichromate. Ce fait tient évidemment à ce que la solution colorée en orangé au début de l'électrolyse, passe au jaune, par suite de la transformation du bichromate en chro-

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1890, p. 53.

ate neutre, l'acide chromique mettant en liberté une quantité équivalente d'acide hypochloreux. Inversement, lorsque la solution électrolysée est abandonnée à elle-même, l'acide hypochloreux transforme l'hypochlorite en chlorate et les dernières portions de cet acide se transforment elles-mêmes, en même temps que l'acide bromique est remis en liberté, pour donner du bichromate. Ce fait semble donc indiquer que ce n'est pas l'acide hypochloreux qui oxyde l'hypochlorite de potassium, pour donner du chlorate mais que l'acide hypochloreux s'oxyde lui-même pour donner de l'acide chlorique, lequel met en liberté une nouvelle quantité d'acide hypochloreux ou finalement d'acide chromique. De même, dans l'expérience de Müller, ce n'est pas l'acide chromique qui agit, mais l'acide hypochloreux mis en liberté.

Il est à remarquer aussi que cette transformation se fait avec un dégagement très faible d'oxygène gazeux. Müller constata par le dosage une perte d'oxygène insignifiante. Cependant le dégagement est très net et en abandonnant comme je l'indiquais tout à l'heure, les liquides des essais 1 et 2 on constate d'une façon certaine ce dégagement. On sait d'ailleurs avec quelle facilité, sous les influences les plus diverses, les solutions d'hypochlorite perdent l'oxygène.

Pour expliquer l'action anti-réductrice du bichromate dans l'électrolyse des chlorures, bromures et iodures, Müller discute deux hypothèses. D'après l'une, il se forme à la surface de la cathode une couche d'oxyde de chrome qui empêche la réduction, comme le fait a été déjà signalé pour la chaux, d'après l'autre, il y aurait formation d'un alliage de chrome qui empêcherait la réduction. A mon avis, aucune de ces deux hypothèses n'est valable, d'ailleurs Müller lui-même ne paraît pas y accorder grand crédit.

Transformation de l'hypochlorite en chlorate. — Ces séries de dosages répétés dès le début de l'électrolyse montrent en outre que le dégagement d'oxygène augmente au fur et à mesure de la durée en hypochlorite. Il y a là un fait très net, que l'on constate également dans tous les cas et dont je voudrais donner l'explication. Au début il n'y a qu'un dégagement insignifiant d'oxygène (surtout dans le cas des solutions neutres); on arrive, en effet, à des rendements supérieurs à 98 0/0, or la mesure ne peut être faite instantanément, de plus elle exige un certain temps. La quantité d'électricité qui passe dans l'électrolyseur est donc employée en totalité à faire de l'hypochlorite, puis à mesure que celui-ci augmente il se transforme en chlorate et le dégagement d'oxygène augmente. Cet oxygène ne provient donc pas à proprement parler de l'élec-

trolyse de l'eau, comme cela avait été admis jusqu'à présent, mais du fait de la transformation de l'hypochlorite en chlorate.

Sous quelle forme se fait cette transformation ? Est-ce une autoxydation de l'hypochlorite ? Est-ce l'action de l'acide hypochloreux formé à l'anode ? Est-ce la simple électrolyse de l'hypochlorite ? Je ne puis préciser à l'heure actuelle.

Ces essais montrent donc que *la formation de chlorate par électrolyse d'une solution de chlorure de potassium sensiblement neutre et froide est bien comme l'indique Ettel, due à une réaction secondaire*. Je serai même plus affirmatif et dirai que, dans ces conditions, *la formation de chlorate est uniquement due à une réaction secondaire*. En outre, la transformation de l'hypochlorite en chlorate est faite avec perte d'oxygène et la croyance qu'une partie du courant est employée à l'électrolyse de l'eau n'est pas exacte. *Toute la quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur est employée à faire de l'hypochlorite* et si, de même que Müller par l'addition de chromate est arrivé à empêcher la réduction de l'hypochlorite, de même si l'on pouvait faire intégralement la transformation de l'hypochlorite en chlorate, ce dernier sel serait obtenu avec un rendement théorique.

Ce que je viens de dire pour les solutions froides s'applique également aux solutions chaudes, mais la transformation de l'hypochlorite en chlorate se faisant plus facilement, on ne peut atteindre de ce fait un degré chlorométrique élevé ; mais également on n'arrive pas à supprimer complètement l'hypochlorite, il en reste toujours en solution.

Dans le cas d'une solution très alcaline, l'idée d'électrolyse de l'eau revient naturellement, mais tout l'oxygène que l'on recueille à l'anode n'en provient pas, une partie résultant de la destruction des hypochlorites. Comme dans le cas précédent, la transformation de l'hypochlorite en chlorate se fait plus facilement. D'autre part d'après Ettel, il y a également formation du chlorate par *réaction primaire*, et même d'après Förster tout serait produit uniquement par réaction primaire. Je ne puis ni infirmer, ni confirmer cette hypothèse, je suis cependant porté à croire que cette réaction primaire du chlorate n'a pas lieu. Il y aurait dans tous les cas formation d'hypochlorite, lequel se transforme immédiatement en chlorate même lorsque l'hypochlorite ne peut être décelé dans le liquide.

(École de physique et de chimie industrielles,
laboratoire d'Electrochimie.)

F 42. — Action de l'hydrogène sur le sélénure de mercure et réaction inverse; par M. H. PÉLABON.

Le sélénure de mercure cristallisé est attaqué par le gaz hydrogène aux températures supérieures à 400° ; il se forme de l'hydrogène sélénié, en même temps que du mercure est mis en liberté.

Pour étudier cette réaction, nous avons introduit dans des tubes scellés du sélénure de mercure et de l'hydrogène. Ces tubes sont maintenus à une température invariable pendant un temps suffisamment long; au bout de ce temps, on les refroidit brusquement et l'on analyse le mélange gazeux qu'ils renferment. On ouvre chaque tube sous le mercure, de manière à recueillir le mélange gazeux dans une éprouvette graduée; on lit le volume occupé par cette masse gazeuse, en tenant compte de la température et de la pression. En introduisant dans l'éprouvette un peu d'une solution de potasse, on absorbe l'hydrogène sélénié; une nouvelle lecture donne le volume d'hydrogène pur; par différence, on a le volume du gaz acide sélénydrique.

A 440° , au bout de quelques jours de chauffe, on constate que le gaz contenu dans les tubes sent parfaitement l'hydrogène sélénié, mais la masse gazeuse absorbée par la potasse est trop faible pour pouvoir être mesurée avec exactitude. Nos expériences permettent cependant d'affirmer que la proportion d'hydrogène sélénié dans le mélange ne dépasse pas 0,6 0/0 quel que soit le temps de chauffe.

La réaction est donc limitée, cette limite est due à la réaction inverse de l'hydrogène sélénié sur le mercure en vapeur.

Il suffit, pour le montrer, de maintenir pendant quelques minutes à 540° environ un tube scellé contenant du sélénure de mercure et de l'hydrogène sous la pression de 760 mm. de mercure. Dans le système, on a de cette manière, comme nous le verrons plus loin, environ 15 0/0 d'hydrogène sélénié. Au bout de deux jours de chauffe à 440° , la proportion d'hydrogène sélénié est réduite à 0,52 0/0.

La proportion limite, pour une même valeur de la pression du gaz hydrogène introduit dans les tubes, croît avec la température. Ainsi à 540° nous avons obtenu, pour valeurs du rapport $[\rho]$ de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange (rapport que nous exprimons en centièmes) :

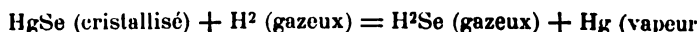
Pression initiale de l'hydrogène dans les tubes.	Valeur du rapport ρ .
758 millimètres.....	15.02
755 —	14.91
761 —	14.95
757 —	15.23

A cette température l'équilibre est atteint en dix minutes l'on chauffe pendant des temps de plus en plus longs, on constate que la valeur du rapport ρ reste sensiblement constante, diminue même un peu; j'attribue cette très faible diminution à une attaque légère du verre par l'hydrogène sélénié, à ces températures élevées. Voici, du reste, quelques résultats montrant nettement l'influence du temps de chauffe :

Temps de chauffe.	Pression de l'H.	Valeur de ρ .
10 minutes.....	758 ^{mm}	15.02
20 —	759	15.10
40 —	761	14.85
24 heures.....	755	14.01
48 —	762	14.00

Les résultats relatifs aux températures de 440° et 540° montrent bien que, en partant du même système initial, la masse d'hydrogène sélénié produite croît avec la température.

Ce résultat est complètement d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température si l'on admet que la réaction suivante :



qui à 15° est accompagnée d'une absorption de chaleur est endothermique aux températures de nos expériences.

Pour une même valeur de la température, la proportion *liée* d'hydrogène sélénié croît quand la pression initiale du gaz hydrogène introduit dans les tubes scellés diminue.

Nous avons donné plus haut les valeurs de ρ correspondant à une pression initiale de l'hydrogène voisine de 760 mm. mercure; voici les valeurs du même rapport, pour des pressions voisines de 380 mm. et 190 mm. La température est encore voisine de 540°.

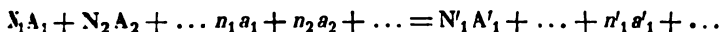
Pression de l'H.	Valeur de ρ .
390 millimètres.....	19.63
382 —	19.75
387 —	19.21
383 —	19.60

Pression de l'H.	Valeur de ρ .
195 millimètres.....	27.00
197 —	27.23
189 —	27.85
200 —	27.11

Ces nombres montrent bien quelle influence exerce la pression du gaz sur la limite de la réaction. Ils permettent de plus de soumettre au contrôle de l'expérience une relation établie par la thermodynamique.

Considérons en général un système dans lequel des corps gazeux de poids moléculaires respectivement égaux à $A_1, A_2, A_3, \dots$ et des corps solides ou liquides $a_1, a_2, \dots$ peuvent en réagissant les uns sur les autres donner naissance à d'autres corps des uns gazeux : $A'_1, A'_2, \dots$ les autres solides ou liquides $a'_1, a'_2, \dots$.

Désignons par $N_1, N_2, \dots, n_1, n_2, \dots, N'_1, N'_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$, les nombres de molécules réagissantes, de telle sorte que la réaction puisse s'écrire :



Si, à une température déterminée, un semblable système est en équilibre chimique et si dans cet état $p_1, p_2, \dots, p'_1, p'_2, \dots$ sont les pressions partielles des corps gazeux dans le mélange, la thermodynamique établit que l'on a entre ces pressions la relation

$$(d) \quad \log \frac{p_1^{U_1} p_2^{U_2}}{p'_1^{U'_1} p'_2^{U'_2} \dots} = F(T).$$

Dans cette relation $U_1, U_2, \dots, U'_1, U'_2, \dots$ sont respectivement égaux à $N_1 v, N_2 v, \dots, N'_1 v, N'_2 v, \dots$, v étant le volume occupé par les molécules des corps composés; ces corps étant considérés à l'état gazeux et dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le symbole $\log$ signifie logarithme népérien.

En étudiant l'action de l'hydrogène sur le sélénure de mercure, on arrive en somme à un système gazeux en équilibre renfermant quatre gaz différents : l'hydrogène, l'acide sélénhydrique, la vapeur de mercure et la vapeur de sélénure de mercure. (Ce dernier corps se sublime assez facilement quand on le chauffe à une température supérieure à 500° ; on peut donc le regarder comme ayant, dans ces conditions, une tension de vapeur sensible).

Si l'on remarque qu'une molécule d'hydrogène réagit sur une

molécule de sélénium pour donner une molécule de mercure, on a dans la relation (1)

$$U_1 = U_2 = U'_1 = U'_2.$$

Cette relation peut donc s'écrire simplement

$$U \log \frac{p_1 p_2}{p'_1 p'_2} = F(T),$$

ou encore

$$(2) \quad \frac{p_1 p_2}{p'_1 p'_2} = \varphi(T),$$

relation qui signifie que le premier membre a une valeur qui dépend que de la température.

Si l'on a soin, comme nous l'avons fait, de mettre dans les scellés un excès de sélénium de manière à avoir toujours vapeur saturée de ce corps dans le système, la pression, cette vapeur est, elle aussi, une fonction de la température et l'on peut écrire :

$$(3) \quad \frac{p_1}{p'_1 p'_2} = f(T).$$

Les masses d'hydrogène sélénié et de mercure produites équivalentes, il est évident que l'on a à chaque instant :

$$p'_1 = p'_2.$$

Par suite, finalement, la relation (3) s'écrit :

$$(4) \quad \left[\frac{p_1}{p'^2_2} = f(T). \right]$$

Cette relation peut être soumise au contrôle de l'expérience.

Désignons, en effet, par P la pression évaluée en millimètres de mercure du gaz introduit dans les tubes à la température T . Les valeurs du rapport $[\rho]$ permettent de calculer facilement la pression partielle p de l'hydrogène sélénié dans le mélange on aura :

$$p_1 = (P - p)(1 + \alpha T),$$

$$p'_1 = p(1 + \alpha T).$$

α étant le coefficient de dilatation sous volume constant suite (4) deviendra

$$(4') \quad \frac{(P - p)(1 + \alpha T)}{p^2(1 + \alpha T)^2} = f(T),$$

ou simplement

$$\frac{P - p}{p^2} = f(T)(1 + \alpha T) = \psi(T),$$

pour une autre pression initiale P'

$$\frac{P' - p'}{p'^2} = \psi(T), \text{ etc.}$$

De sorte que finalement on peut écrire :

$$(5) \quad \frac{P - p}{p^2} = \frac{P' - p'}{p'^2} = \frac{P'' - p''}{p''^2} = \dots = K.$$

Désignons par P la pression de 760 mm. de mercure, par P' la pression de 380 mm. par P'' celle de 190 mm.

Les valeurs de $[\rho]$ données plus haut nous permettent de calculer p , p' et p'' et on trouve

Pour $P = 760^{\text{mm}}$	$K = 0,0182$
$P' = 380$	$K' = 0,0179$
$P'' = 190$	$K'' = 0,0185$

Ces nombres diffèrent assez peu les uns des autres pour qu'on puisse considérer la relation (5) comme vérifiée d'une manière satisfaisante par l'expérience.

Qu'arrive-t-il si, en même temps que du sélénium de mercure, on met dans les tubes scellés du mercure en excès ?

Dans ces conditions, la pression p_1 de la vapeur de mercure sera constamment égale à la tension de vapeur saturée à la température de l'expérience. Cette tension étant fonction de la température seule, la relation (3) deviendra, dans ces conditions,

$$(6) \quad \frac{p_1}{p_2} = g(T).$$

La composition limite du mélange gazeux ne doit plus d'après cela dépendre de la pression initiale de l'hydrogène dans le mélange, elle ne dépend que de la température seule. L'expérience vérifie, jusqu'à une certaine limite, cette conclusion théorique. On trouve en prenant comme pressions initiales de l'hydrogène : 760 mm., 380 mm., 190 mm., que la masse d'hydrogène sélénié formé à 540°, en présence de mercure en excès, est très faible.

Cette masse qui ne peut pas être mesurée avec exactitude ne dépasse jamais $[0,5 \text{ } 0/0]$ de la masse gazeuse totale, quelle que soit la pression initiale du gaz hydrogène dans les tubes.

On peut, connaissant la valeur du rapport $[\rho]$ pour une pression d'hydrogène donnée, calculer la valeur de ce rapport pour la même température, mais dans le cas où le système renfermerait du mercure en excès.

On a en effet : 1° Dans le cas où le tube ne renferme que sélénure de mercure et de l'hydrogène :

$$\frac{P_1}{P_1^2} = f(T);$$

2° Dans le cas où le tube renferme en même temps du merc

$$\frac{P_1}{P_1' \bar{F}} = f(T),$$

$\bar{F}$ étant la valeur de la tension maxima de la vapeur de merc à la température T

Donc on peut écrire

$$\frac{P_1}{P_1'^2} = \frac{P_1}{P_1' \bar{F}}.$$

De là la valeur de $\frac{P_1}{P_1'}$. On trouve en faisant le calcul :

$$\frac{P_1}{P_1'} = 191,1.$$

D'où en centièmes :

$$f = 0,52.$$

Ce nombre est absolument du même ordre de grandeur celui auquel on arrive par l'expérience [$p < 0,5$]. La relation déduite de la thermodynamique se trouve donc vérifiée d' manière très satisfaisante dans tous les cas.

L'étude de l'action exercée par l'hydrogène sur le sulfure mercure permet une vérification plus complète de la relation c'est cette étude que nous poursuivons en ce moment.

N° 43. — Essence de chrysanthème; par M. G. PERRIER.

Les feuilles vertes du *chrysanthemum japonicum* ou chry: thème d'automne (composées) fournissent, par distillation avec l' une huile essentielle verdâtre. Le rendement est 0,16 0/0 envi il varie avec les différentes espèces cultivées et est maximum début de leur floraison.

L'essence de chrysanthème est un liquide verdâtre de co: tance légèrement huileuse, possédant une odeur spéciale rapp à la fois celle de la menthe et celle de la camomille. Elle : mence à bouillir à 160°. Sa densité à 15° est 0,932 et son indic réfraction 1,4931 à 18°.

Elle se dissout dans 10 parties d'alcool à 95° et est pre

insoluble dans l'alcool à 70°. Refroidie à — 15°, elle laisse déposer une petite quantité d'un produit solide amorphe, probablement une paraffine; à — 24° elle devient très épaisse et elle se solidifie complètement dans un mélange d'éther et d'anhydride carbonique solide.

L'essence de chrysanthème est acide au tournesol, elle se combine partiellement au bisulfite de sodium et son indice de saponification est 8,61. Le sel alcalin provenant de la saponification, abandonne, lorsqu'on le décompose par l'acide chlorhydrique, un produit solide possédant l'odeur de l'acide angélique.

Je poursuis l'étude de cette essence dont la composition semble voisine de celle de l'essence de camomille romaine.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Rennes.)

N° 44. — Sur la composition de l'essence de santal des Indes orientales; par M. M. GUERBET.

L'essence de santal des Indes orientales est fournie par la distillation du bois du *santalum album* (santalacées). Elle a déjà donné lieu à de nombreuses recherches; mais les indications fournies par les auteurs qui l'ont étudiée sont souvent contradictoires.

D'après M. Chapoteaut (1), elle contiendrait un alcool de formule $C^{15}H^{26}O$ que l'on a appelé le *santalol* et serait constituée, pour la plus grande partie, par l'aldéhyde correspondant $C^{15}H^{24}O$ que signalent également MM. Chapmann et Burgess (2) sous le nom de *santalal*. Ce composé, traité par l'anhydride phosphorique, donnerait naissance, par déshydratation, à un carbure de formule $C^{15}H^{22}$: c'est la seule propriété chimique signalée par les auteurs; elle tend à faire penser que sa fonction est plutôt celle d'un alcool que celle d'un aldéhyde.

Tel était l'état de la question lorsque j'ai entrepris mes recherches que j'ai dû interrompre pendant toute une année, et j'ai été devancé dans la publication des premiers résultats que j'avais obtenus par MM. Soden et Müller (3). Ces savants n'ont pas trouvé d'aldéhyde dans l'essence de santal; ils en ont extrait le santalol $C^{15}H^{26}O$ qui serait constitué, d'après eux, par un mélange de deux alcools isomères, tous deux lévogyres, mais de pouvoirs rotatoires différents. De plus, ils ont isolé de cette essence un carbure sesquiterpénique le *santalène* $C^{15}H^{24}$.

(1) CHAPOTEAUT, *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 303.

(2) CHAPMANN et BURGESS, *Proceedings of the chem. Soc.*, t. 12, p. 140.

(3) SODEN et MÜLLER, *Pharmaceut. Zeitung*, t. 44, p. 258.

Ces derniers résultats concordent avec ceux des travaux effectués par les chimistes de la maison Schimmel (1).

Mes recherches ont confirmé la nature complexe du santalol; elles m'ont permis, en outre, d'isoler la plus grande partie des corps qui composent l'essence de santal et dont la plupart n'avaient pas encore été décrits.

L'essence de santal que j'ai étudiée a été préparée en distillant avec de l'eau de la sciure de bois de santal de Bombay. Elle est limpide, à peine colorée en jaune, de consistance huileuse; sa densité à 0° est égale à 0,9684 et son pouvoir rotatoire à $\alpha_D = -21^\circ,1$. Elle ne contient ni base, ni acide libre et renferme une quantité d'éthers telle que 1 gr. d'essence nécessite 7 milligr. de potasse KOH pour leur saponification. La proportion d'alcools qu'elle contient, évaluée en santalol $C^{15}H^{26}O$ par la méthode de M. Parry (2) est de 90,1 0/0.

Pour isoler les différents corps qui la composent, on saponifie par la potasse alcoolique les éthers qu'elle renferme, en maintenant au bain-marie bouillant pendant une heure un mélange de 5 kilogr d'essence avec 200 gr. de potasse caustique, dissous dans 500 gr d'alcool à 90°. Le mélange est ensuite lavé à plusieurs reprises pour enlever la totalité de l'alcali, et l'on recueille les solutions alcalines qui serviront à la recherche des acides que renferme l'essence de santal.

Le produit de la saponification ainsi lavé est desséché sur le carbonate de potasse, puis soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. La séparation des divers composés qu'il renferme exige un grand nombre de rectifications successives, avec l'aide d'un tube Le Bel Henninger. Après quatre de ces rectifications, on arrive à le séparer en deux groupes de fractions. Les fractions du premier groupe renferment surtout des carbures; elles passent à la distillation entre 110 et 180° sous 38 mm. de pression. Les fractions du second groupe sont principalement constituées par des alcools: elles distillent de 180 à 200° sous la même pression. Le résidu de la distillation est résineux, à peine coloré.

Le groupe renfermant les carbures est fractionné de nouveau un grand nombre de fois, d'abord sous pression réduite, puis, sous la pression atmosphérique, et l'on arrive à le séparer en deux carbures isomères bouillant le premier à 252-252°,5, le second à 261-262°: je les désignerai par les noms de *santalène α* , *santalène β* ; il

(1) SCHIMMEL, *Geschäft Berichte*, avril 1899.

(2) PARRY, *Pharmaceut. Journal*, t. 55, p. 118.

épondent à la formule $C^{15}H^{24}$ (C trouvé 88.3, calculé 88.2; H trouvé 12, calculé 11.7).

Les fractions qui passent à la distillation avant le santalène α , entre 130 et 220°, renferment des produits ayant une odeur très agréable et très puissante. C'est surtout à leur présence que paraît due l'odeur particulière de l'essence de santal; mais ils y sont si peu abondants (0,20 à 0,30 0/0) que je n'ai pu en déterminer exactement la nature.

Les fractions distillant de 180° à 200° sous 38 mm. de pression renferment des alcools dont la proportion, évaluée en santalol par le procédé Parry (*loc. cit.*), équivaut aux 97 centièmes du produit. Pour séparer ces alcools des composés qui s'y trouvent mélangés, on emploie la méthode indiquée par M. Haller pour l'extraction des alcools terpéniques (1). On chauffe le mélange à 120°, pendant deux heures, avec la quantité théorique d'anhydride phtalique qui transforme les alcools en éthers phtaliques acides. Le produit est alors traité à froid par une dissolution de carbonate de soude qui ne laisse indissous qu'une petite quantité d'anhydride phtalique. La liqueur obtenue renferme alors, non seulement les sels de soude des éthers acides, mais encore les composés qui se trouvaient mélangés aux alcools dans le produit primitif; on se débarrasse de ces produits, en agitant la solution aqueuse avec de l'éther qui les dissout. Enfin, on saponifie par la potasse les éthers phtaliques acides, on sépare les alcools, on les dessèche sur le carbonate de potasse et on les soumet à la distillation fractionnée sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide huileux, incolore, distillant entre 183° et 197° sous 37 mm. de pression, que je n'ai pas encore pu séparer en fractions ayant un point fixe d'ébullition. Ces diverses fractions n'ont pas d'ailleurs le même pouvoir rotatoire: celui-ci varie entre $\alpha_D = -9^{\circ},4$ et $\alpha_D = -25^{\circ},3$. Il est donc probable que la partie alcoolique de l'essence de santal, désignée jusqu'ici sous le nom de *santalol*, est un mélange d'alcools de pouvoirs rotatoires différents, correspondant aux santalènes α et β , dont les pouvoirs rotatoires sont respectivement $\alpha_D = -13^{\circ},98$ et $\alpha_D = -28^{\circ},55$.

Traitement de la solution alcaline renfermant les acides de l'essence de santal. — Cette dissolution provient, comme il a été dit plus haut, de la saponification des éthers contenus dans l'essence de santal. On l'additionne d'un excès d'acide sulfurique

(1) HALLER, *Comptes rendus*, t. 108, p. 1508; t. 122, p. 865.

et l'on sépare les acides insolubles, qui viennent surnager sous forme d'un composé poisseux.

Pour isoler les acides solubles, on distille à la vapeur la solution aqueuse et l'on constate que le liquide distillé renferme exclusivement les *acides acétique* et *formique*, ce dernier en très faible proportion. Un titrage acidimétrique montre que les 5 kilogr. d'essence de santal en expérience fournissent une quantité de ces acides, équivalente à 3.80 0/0 d'acide acétique.

Le produit poisseux renfermant les acides insolubles est alors distillé à la vapeur qui entraîne un composé solide, blanc, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est un acide monobasique de formule $C^{10}H^{14}O^2$ (C trouvé 72.32, calculé 72.29; H trouvé 8.69, calculé 8.43); je l'appellerai *acide térésantalique*. Son sel d'argent renferme 39.30 Ag 0/0, le poids d'argent, calculé pour la formule $C^{10}H^{13}AgO^2$, étant de 39.56.

Le résidu de la distillation à la vapeur est surtout constitué par un acide monobasique de formule $C^{15}H^{24}O^2$ (C trouvé 76.01, calculé 76.27; H trouvé 10, calculé 10.17). Son sel d'argent donne à l'analyse Ag trouvé 31.25 calculé pour la formule $C^{15}H^{23}AgO^2$ 31.40. Je désignerai cet acide par le nom d'*acide santalique*. On l'isole au moyen d'une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque dans lequel il est insoluble et qui dissout, au contraire, l'acide térésantalique. Pour le purifier, on profite de la propriété qu'il possède d'être précipité de ses dissolutions alcalines, par un courant prolongé d'acide carbonique. Enfin on le distille sous pression réduite : il bout à 210-212° sous 20 mm. de pression. C'est un acide monobasique, comme le montre l'analyse de son sel d'argent $C^{15}H^{23}AgO^2$ (Ag trouvé 30.2, calculé 30.6).

En dehors des composés déjà signalés, l'essence de santal renferme encore un aldéhyde le *santalal* $C^{15}H^{24}O$, que j'ai isolé en préparant d'abord sa semicarbazone par le procédé de MM. Tiemann et Krüger (1). La semicarbazone est purifiée par cristallisation dans l'alcool. On en obtient 3.50 pour 100 grammes d'essence de santal.

Cette semicarbazone est décomposée par l'acide chlorhydrique concentré, déjà à la température ordinaire, mais mieux vers 50°, en régénérant le *santalal* $C^{15}H^{24}O$ (C trouvé 81.60, calculé 81.81; H trouvé 10.89, calculé 10.91).

En résumé, j'ai pu isoler de l'essence de santal les composés définis suivants :

1° Deux carbures sesquiterpéniques $C^{15}H^{24}$ les *santalènes* α et β ,

(1) TIEMANN et KRÜGER, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1754.

les huileux, incolores, d'odeur faible. Leur dissolution dans le chloroforme, agitée avec de l'acide sulfurique devient rouge brique au bout de quelques minutes.

santalène α bout à 252-252°,5; sa densité à 0° est 0,9134. *lévogyre* $\alpha_p = -13^\circ,98$.

santalène β bout à 261-262°; sa densité à 0° est 0,9139 et son pouvoir rotatoire $\alpha_p = -28^\circ,55$.

Un mélange d'alcool sesquiterpéniques correspondant vraisemblablement aux carbures précédents. Ce seraient les *santalols* dont l'étude n'est pas terminée.

Un aldéhyde de formule $C^{15}H^{24}O$, le *santalal*, liquide incolore, sans odeur, d'odeur forte et comme poivrée, bouillant à 180° sous 1 mm. de pression.

Le semicarbazone se présente en petites aiguilles fondant à 212°, soluble dans l'éther ordinaire, dans l'éther de pétrole et dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il se transforme partiellement en un acide monobasique qui présente toutes les propriétés de l'acide santalique $C^{15}H^{24}O^2$. Chauffé en présence de l'anhydride phosphorique, il se résinifie et ne donne lieu à la formation d'aucun carbure.

Le composé est donc bien différent de celui auquel MM. Chaptal et Burgess (*loc. cit.*) ont attribué la même formule $C^{15}H^{24}O$, et il est probable que ces savants ont eu entre les mains non pas l'aldéhyde, mais un alcool.

Un acide de formule $C^{15}H^{24}O^2$, l'*acide santalique*, liquide visqueux, incolore, bouillant à 210-212° sous 20 mm. de pression. Soluble dans l'eau et dans les solutions concentrées de carbonate d'ammoniaque, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. C'est un acide faible, de propriétés analogues à celle que j'ai décrites pour l'acide campholique (1); l'acide carbonique le précipite, et, de ses dissolutions alcalines et sa solution dans l'ammoniaque, exposé à l'air, perd peu à peu son ammoniaque, tandis que l'acide précipite.

Les santalates de potasse et de soude se présentent en masses très fusiblement cristallines. Le sel de baryte qui est peu soluble dans l'eau, se dépose en fines aiguilles de sa solution dans l'alcool absolu. Le sel de chaux est assez soluble dans l'eau, d'où il se dépose en croûtes cristallines. Le sel d'argent cristallise de ses solutions dans l'alcool à 60° en lamelles incolores, insolubles dans l'eau.

4° Un acide de formule $C^{10}H^{14}O^3$, l'*acide térésantalique*, que l'on obtient par refroidissement de sa solution alcoolique, en gr^{cs} cristaux prismatiques incolores, fondant à 157°. Il bout à 18° sous 28 mm. de pression.

Son sel de potasse est en masses cristallines d'aspect nacré. Son sel de chaux, obtenu en précipitant à l'ébullition par le chlorure de calcium la dissolution de son sel de potasse, est en petit cristaux répondant à la formule $(C^{10}H^{12}O^3)_2Ca + 2H^2O$ ($H^2O/$ trouvée 8.3, calculée 8.8).

6° Enfin, les parties les plus volatiles de l'essence de santal renferment des composés très odorants, que je n'ai pas pu obtenir à l'état de pureté. Bien qu'ils s'y rencontrent en très petite quantité c'est surtout à leur présence que l'essence doit son odeur.

Il résulte de mes expériences que la composition de l'essence de santal peut être représentée approximativement de la façon suivante :

Santalènes α et β	60
Santalols α et β	800
Santalal	30
Acides à l'état d'éthers (formique, acétique, <i>santalique</i> , <i>térésantalique</i>)	30
Produits indéterminés très odorants bouillant de 130 à 220°	3
Produits indéterminés bouillant vers 320° et au-dessus (carbures, alcools, produits résineux)	7
	1000

Je poursuis en ce moment l'étude des santalènes et des santalols.

N° 45. — Sur un nouveau gazomètre à pressions constantes et variables à volonté; par M. J. RIBAN.

Le gazomètre ordinaire et portatif des laboratoires, dit de Mitscherlich, ne saurait donner un débit de gaz constant, la hauteur de la colonne liquide qui comprime le gaz allant sans cesse en diminuant il en résulte nécessairement un décroissement continu du débit. En outre la faible hauteur invariable de la cuvette au-dessus du réservoir de gaz donne une pression souvent insuffisante, lorsque l'on veut faire barbotter les gaz à travers une série de flacons laveurs ou les recueillir sur la cuve à mercure. Le gazomètre de Deville remédie à ce dernier inconvénient, mais pas au premier qui est capital. Il n'existe guère comme appareils à débit

ou près constant que ceux à cloche et à contrepoids, mais on a cours à redouter avec eux les frottements des poulies et des les de la cloche souvent oxydés dans les laboratoires, en outre ne sont pas portatifs.

est cependant bien nécessaire de pouvoir disposer, pour certaines expériences, d'un gazomètre portatif dont la constance du ait assurée n'exige pas la présence permanente de l'opérateur et donne, en même temps qu'une pression toujours suffisante, la ulté de continuer, au besoin, ses expériences durant la nuit. Le omètre que je viens de faire établir réalise ces conditions et elques autres encore que l'on ne rencontre pas dans les modèles usage; l'opérateur y dispose, point essentiel, de pressions hydro- tiques très constantes, susceptibles d'être graduées à sa volonté même mesurables.

Ce nouveau gazomètre, figure 1 en élévation et figure 2 en upe, rappelle sensiblement par son aspect extérieur les modèles els. Il en diffère essentiellement en ce que son réservoir de gaz a divisé en deux parties très inégales par une cloison conique, e manière à constituer une petite cuvette interne *c* (fig. 2) munie l'un tube de trop plein *t*. Il diffère encore en ce que la cuvette supérieure externe *C* est mobile et peut glisser sur trois tringles verticales *TTT* et y être arrêtée, à telle hauteur que l'on désire, au moyen de vis de pression. L'eau s'écoulera de la cuvette externe *C* au moyen d'un tube en caoutchouc fixé sur le robinet *R'*) dans la cuvette interne *c* et de là, par le tube de trop plein *t*, dans le corps *G* du gazomètre, jusqu'à ce que la force élastique du gaz fasse équi- libre à la pression exercée par une colonne d'eau de hauteur *h*. Cette pression se maintiendra désormais rigoureusement invariable, si l'on fait arriver un courant d'eau dans la cuvette supérieure *C* munie elle-même d'un tube de trop plein *e*. Sous cette pression hydrostatique constante, le gaz du corps du gazomètre passera par le tube *t'* aboutissant à 2 cm. environ au-dessous du robinet *R* qui sert au débit du gaz. Ainsi se trouve réalisée la constance des débits sous des pressions suffisantes et variables au gré de l'opérateur.

Le gazomètre porte deux tubes de niveau, l'un *N* indiquant le volume du gaz dont on dispose dans le corps du gazomètre, l'autre *n*, plus court, en communication avec la cuvette interne et dans lequel l'eau s'arrête en un point fixe à l'instant précis où, l'eau de la cuvette se déversant par le tube de trop plein *t*, le gaz a acquis la pression désirée et constante sous laquelle il va désormais être débité. Remarquons, en outre, que cette pression

pourrait être mesurée, au besoin, grâce à ce tube de niveau, et avec beaucoup de précision, en munissant, de même, la cuvette supérieure C d'un petit tube de niveau.

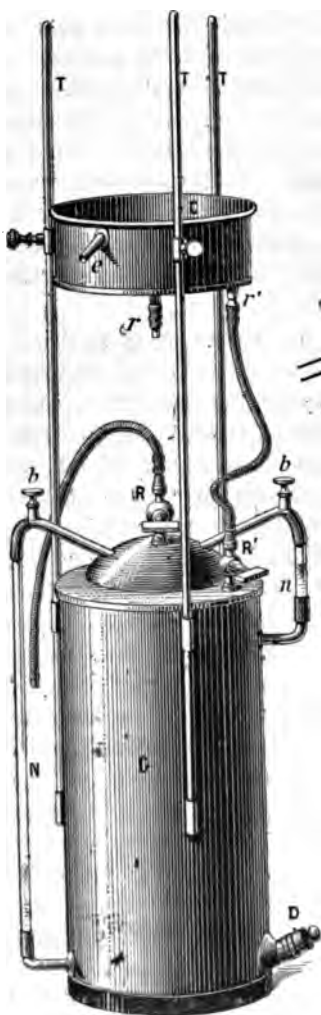


Fig. 1.

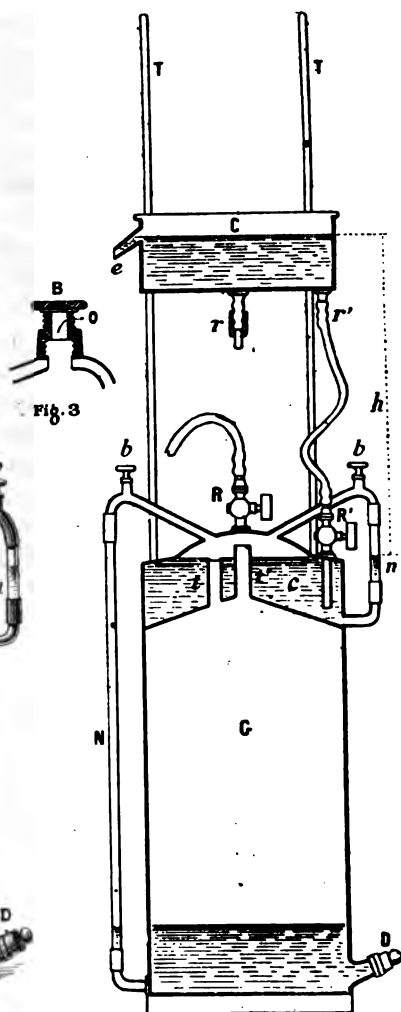


Fig. 2.

Dans la plupart des gazomètres, les tubes de niveau en ver sont raccordés à la partie supérieure avec des tubes métalliques courbés en arc de cercle, afin que le tube de niveau soit efficace dans toute la hauteur de l'appareil. Ces tubes en arc constitue

uls de sac qui, lorsqu'on remplit le gazomètre d'eau, recèlent l'air ou des gaz d'opérations précédentes que l'eau ne peut enlever. J'ai encore remédié à cet inconvénient, en munissant la partie supérieure de ces tubes en arc de bouchons métalliques à *b* (fig. 1 et 2), creux et percés d'un trou latéral *o* (fig. 3), de sorte qu'en les dévissant de quelques tours seulement ils font communiquer ces arcs avec l'air extérieur. Lors du remplissage du gazomètre avec de l'eau, quand celle-ci arrive en *o*, elle jaillit indiquant que les tubes sont purgés; on serre alors les bouchons *bb*, l'eau sortant ensuite par le robinet central R indique que le gazomètre est tout à fait plein d'eau. Pour l'emplir de gaz on n'a plus, comme dans les modèles ordinaires, qu'à déboucher la douille D, qui se trouve à la partie inférieure, et à y faire pénétrer le tube de dégagement de l'appareil producteur du gaz.

Si l'on voulait avec ce gazomètre recueillir, comme on le fait quelquefois, une cloche de gaz dans la cuvette supérieure C, on aurait qu'à relier, au moyen d'un tube de caoutchouc, la tétine *r*, que l'on voit en son centre, avec le robinet de débit R. Pour l'usage courant, cette tétine se trouve obturée par un bout de tube de caoutchouc fermé lui-même par un fragment de baguette de verre plein, ainsi qu'on le voit sur la figure.

Dans ce gazomètre, tel que je l'ai fait établir, la capacité de la cuvette interne *c* est calculée de telle sorte que, lors de l'élévation de la température de la nuit au jour (15 à 20° au maximum dans mon laboratoire), l'eau s'y trouve en quantité suffisante pour que le gaz dilaté ne puisse pas s'échapper à travers l'eau de la cuvette C, car le robinet R' laissé ouvert. Il faut aussi que la capacité de la cuvette externe C soit suffisante pour que, inversement, lors de la contraction nocturne du gaz, de l'eau seule puisse rentrer dans le gazomètre et non de l'air extérieur. Ces dernières dispositions qui ne sont pas remplies dans les gazomètres ordinaires) permettent de laisser en permanence le robinet R' ouvert, ce qui est très avantageux, car, lorsque le gaz se contracte, il se trouve toujours à une pression supérieure à la pression atmosphérique; aucune trace d'air ne peut dès lors rentrer dans l'appareil, si l'une quelconque de ses parties, défectueuse ou mal raccordée, est sujette à de légères fuites.

En résumé, ce nouveau gazomètre réalise les conditions suivantes :

1° Grande constance du débit, grâce à une pression hydrostatique rigoureusement constante;

2° Faculté de varier cette pression, suivant les besoins, et même de la mesurer;

3° Possibilité de purger le gazomètre de toute trace d'air ou de gaz résiduel d'opérations précédentes;

4° Faculté d'éviter les pertes de gaz ou les rentrées d'air pouvant résulter des variations de la température extérieure;

Ce gazomètre a été construit, sur mes indications, par M. Golaz, avec tout le soin qui lui est habituel.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la tension superficielle de quelques liquides organiques; Paul DUTOIT et Louis FRIDERICH (*C. R.*, t. 130, p. 327; 5.2, 1900). — Les auteurs, dans le but de vérifier les relations indiquées par MM. Ramsay et Shields entre le coefficient de temp. et le poids moléculaire du liquide, ont entrepris des recherches sur le coefficient de temp. de l'énergie superficielle moléculaire (tension superficielle rapportée à des surfaces équimoléculaires) d'un groupe de liquides organiques. On mesure la hauteur d'ascension capillaire à différentes températures et sous la tension de la vapeur saturée du liquide. L'expérience montre que le coefficient de temp. de l'énergie superficielle moléculaire s'écarte notablement de la valeur moyenne 2,12 dans un grand nombre de cas. Pour les hydrocarbures aromatiques à un noyau benzénique, la moyenne est d'environ 2,12, elle est de 2,30 pour les hydrocarbures à 2 noyaux, 2,35 à 2,50 pour les anilines substituées. De semblables écarts se produisent, non seulement dans un groupe de corps homologues, mais d'un groupe à l'autre. D'une manière générale, dans les séries homologues, la constante augmente à mesure que l'on considère les termes plus élevés. Les auteurs concluent de leurs recherches que le coefficient de temp. varie avec la temp. pour les liquides anormaux, c'est-à-dire pour ceux qui ne conservent pas la même grandeur moléculaire dans l'intervalle de temp. étudié. Ce coefficient est indépendant de la temp. pour les liquides normaux. Pour les liquides normaux, ce coefficient ne représente pas une constante unique pour tous les corps et varie dans des limites plus étendues qu'on ne l'avait observé jusqu'à présent.

G. ANDRÉ.

ir le dosage volumétrique de l'hydrogène et les tensions chimiques; Alb. COLSON (*C. R.*, t. 130, p. 330; 5.2.1900). — L'auteur a déjà montré que l'hydrogène est absorbé à froid par l'oxyde d'argent. A 100°, AgOH absorbe rapidement ce gaz avec production d' H_2O . AgOH est sans action ni sur C^2H^6 , ni sur CH^4 , ni sur l'oxy-

gène à 0°, la vitesse d'absorption de H par AgOH, dans un espace déterminé, n'est pas en rapport avec la masse d'oxyde. Cette vitesse est sensiblement constante quand le poids de l'oxyde passe de 2 gr. à 7,75 par réduction. Cette constance est explicable si l'on admet l'existence d'une véritable tension de AgOH (ou des ions OH) produite par l'affinité de l'hydrogène qui agit ensuite sur les parties en tension et non sur le solide. Il semble donc que l'affinité de l'hydrogène pour le solide AgOH agisse comme le ferait un abaissement chimique de la pression. La tension chimique apparaît encore dans le fait que l'argent réduit ne reste pas sur place : il est partiellement transporté sur le verre auquel il adhère fortement et qu'il recouvre (phénomène analogue à celui que présente Cu obtenu par réduction de CuO). Il y a donc *diffusion des solides dans les gaz*; AgOH se comporte comme s'il émettait des vapeurs dans H, à toute température, et comme si H agissait principalement sur ces vapeurs.

G. ANDRÉ.

Action de l'ammoniaque concentrée sur l'iodure de mercuriammonium; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 130, p. 332; 5.2.1900). — On prépare l'iodure de dimercuriammonium en chauffant HgI^2 avec AzH^3 concentrée; on obtient ainsi un corps insoluble $\text{Hg}_2\text{AzIH}^3\text{O}$. La production de ce corps est précédée de celle de l'iodure mercurdiammonium $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$ lequel est décomposé par H^3 en donnant Hg^2AzI et AzH^4I . Si, en effet, on ajoute un faible volume d'ammoniaque concentrée à HgI^2 , celui-ci donne, au bout de quelques heures, un composé blanc qui est l'iodure de mercuriammonium. Au contact d'un excès d'ammoniaque, la matière blanche brunit rapidement et se transforme en iodure de dimercuriammonium. Cette décomposition de l'iodure de mercurdiammonium par AzH^3 concentrée est limitée et réversible, et on constate que, au moment de l'équilibre, un volume déterminé de liqueur ammoniacale contient une quantité de AzH^4I constante pour une température donnée et pour une concentration donnée d'ammoniaque.

G. ANDRÉ.

Sur les borates de la série magnésienne; L. OUVRARD (*C. R.* t. 130, p. 335; 5.2.1900). — Pour obtenir des borates tribasiques l'auteur applique la méthode qu'il a décrite récemment. — L'oxyde de zinc se dissout aisément dans un mélange équimoléculaire de fluorhydrate de fluorure de potassium et de B^2O^3 amené à fusion. On obtient ainsi le corps $B^2O^3.3ZnO$; si on remplace ZnO par $ZnCl_2$ dans la préparation, on n'arrive qu'à des borates impurs. Le borate de manganèse $B^2O^3.3MnO$ se prépare de même, en partant du chlorure ou même du carbonate ou du borate précipité; celui de nickel s'obtient par le même procédé. Le chlorure de cobalt, employé dans les proportions équimoléculaires, fournit $B^2O^3.2CoO$. Quand on diminue la proportion d'anhydride borique, en ayant soin de ne pas prolonger le chauffage, on obtient le borate tribasique $B^2O^3.3CoO$.

G. ANDRÉ.

Sur l'entraînement du chlorure d'argent par le chloramidu mercureux; F. LETEUR (*C. R.*, t. 130, p. 248; 29.1.1900). — Si l'on traite par l'ammoniaque un mélange de chlorure d'argent et de chlorure mercureux, le premier se dissout, le second se transfère en chloramidu mercureux $AzHg^2H^2Cl$. Ce procédé ne réussit que lorsque $AgCl$ est en quantité notable, sinon le composé mercureux retient du chlorure d'argent. L'auteur étudie l'importance de cet entraînement en faisant digérer avec AzH^3 , une, deux, trois fois, des poids égaux de ppté contenant dans un rapport connu le mélange de deux chlorures. Il reste toujours une quantité notable de $AgCl$ non dissous. Aussi, pour rechercher l'argent, conviendra-t-il de faire digérer à chaud le résidu du traitement des deux chlorures par AgH^3 avec AzO^3H concentré, additionné d'une quantité suffisante de HCl pour transformer le chlorure de mercurosoammonium en $HgCl^2$. S'il y a de l'argent, il restera un résidu blanc, ne noircissant pas par AzH^3 et totalement soluble dans ce réactif. G. ANDRÉ.

Sur les huiles d'acétone de la distillation sèche du pyrolignite de chaux comme source des méthylpropylcétones; A. et P. BUISINE (*C. R.*, t. 128, p. 885, 4.4.99). — Le pyrolignite brut renferme toujours, à côté de l'acétate de chaux qui en forme la majeure partie, de petites quantités de sels de chaux d'acides gras volatils plus élevés: l'acétone brute qui en résulte laisse (50/0 env.) d'huile passant au-dessus de 70° , désignée sous le nom d'*huile d'acétone*. Les huiles d'acétone examinées par les auteurs sont assez variables comme composition, ce qui tient à la composition

es pyrolignites de chaux, d'une part, et peut-être aussi à la façon ont été conduites la distillation. Elles sont pauvres en méthyléthyl-étone (ébullit. 80°), riches en méthylisopropylcétone (ébullit. 93°5) et en méthylpropylcétone (ébullit. 102°). On extrait ces dernières étones du mélange à l'aide du bisulfite de sodium; la combinaison isulfite est décomposée par Na_2CO_3 ; l'huile qui se sépare est échée sur K_2CO_3 et rectifiée.

G. ANDRÉ.

Acidimétrie des acides polybasiques organiques; A. ASTRUC *C. R.*, t. 130, p. 253; 29.1.1900). — *Acides bibasiques à fonction simple.* — Les acides oxalique, malonique et succinique (3 homologues supérieurs) présentent une acidité de plus en plus faible depuis le premier jusqu'au dernier terme; l'ac. sébacique $\text{C}^{18}\text{H}^{16}(\text{COOH})^2$ est neutre. Or, M. Massol a montré que les chaleurs de formation des sels de cette série diminuent à mesure que le poids moléculaire augmente. L'ac. malonique exige sensiblement, pour sa neutralisation à l'hélianthine, une mol. de base pour une mol. d'acide; l'acide succinique exige moins de base. Pour les acides phtaliques, il y a une décroissance de l'hélianthine analogue à celle signalée pour les acides oxybenzoïques: l'acidité diminue de l'ortho au méta et au para: ce résultat est encore conforme aux données thermochimiques.

Acides des hydrocarbures non saturés. — Les acides maléique et fumarique contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'ac. succinique, mais une molécule de H en moins, l'ac. acétylène-dicarbonique qui est dans le même cas, avec 2 H en moins, offrent une acidité plus grande. Ce dernier acide exige même plus de 1 mol. KOH pour son virage. Les acides itaconique, mésaconique, citraconique se conduisent de même.

Acides bibasiques à fonction alcool. — L'ac. tartronique possède une acidité plus forte que l'ac. malonique; l'ac. malique se conduit comme acide monobasique, son activité est supérieure à celle de l'ac. succinique. L'ac. tartrique a une acidité supérieure à celle des acides succinique et malique: ceci concorde encore avec les observations thermochimiques de M. Massol, car la chaleur de formation des sels des acides-alcools augmente avec le nombre d'oxyhydriles alcooliques. L'acidité à l'hélianthine est fonction de la chaleur de formation des sels et non de la chaleur de neutralisation des acides. — Les acides citrique et tricarballoylique (tribasiques) présentent des relations du même ordre. L'acidité de l'ac. succinique est exaltée dans l'acide dibromosuccinique, par suite de la présence des deux atomes d'halogène.

G. ANDRÉ.

Recherches sur les diamines. Diéthylène-diamine (*pipérazine*); BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 687; 6.11.99). — L'auteur a fait usage, pour ses recherches, d'un hydrate de pipérazine $C^4H^{10}Az^2 \cdot 6H^2O$ fondant à 44°.

Action de la chaleur. — Cet hydrate, chauffé dans un bain d'huile dont la temp. ne dépasse pas 150°, et au sein d'un courant d'hydrogène, passe entre 125 et 150° après départ d'une certaine quantité d'eau presque pure. De 130 à 135°, la base anhydre distille mêlée d'un peu d'hydrate. Cette base fond à 104°, elle se dissout lentement, mais intégralement, dans l'eau; elle attire l'humidité de l'air avec avidité.

Chaleur de dissolution. — Pour $C^4H^{10}Az^2 \cdot 6H^2O$, on a obtenu — 9^{Cal}.15; pour $C^4H^{10}Az^2 + 5H^2O$ vers 14°. La formation de l'hydrate $C^4H^{10}Az^2$ cristall. + 6^{H²O} liq. dégage + 14^{Cal}.31.

Chaleur de formation. — On n'a opéré la combustion dans la bombe calorimétrique qu'avec l'hydrate, mêlé d'un poids connu de camphre pur, pour aider la combustion; 1 gramme d'hydrate a fourni, à volume constant, 3628^{Cal}. Le corps, analysé au début, renfermant un léger excès de carbone, on a rapporté sa chaleur de combustion à un poids de matière contenant exactement 1 gramme de carbone, soit 14398^{Cal}.8, ce qui fait pour 48 grammes de cet élément (poids moléculaire) :

$$C^4H^{10}Az^2 \text{ renfermé dans l'hydrate} = 691^{\text{Cal}}, 14 \text{ à vol. const. ;} \\ 691^{\text{Cal}}, 3 \text{ à pression constante.}$$

La diéthylène-diamine solide pure a donc comme chaleur de formation par les éléments :

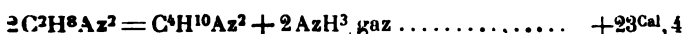


Relations avec l'éthylène-diamine. — Le nombre précédent est à peu près le double de la chaleur de formation de l'éthylène-diamine $C^2H^4Az^2 + 8^{\text{Cal}}, 8$. Ces deux diamines diffèrent par C^2H^2 ou par la substitution de C^2H^4 à H^2 , laquelle, dans le cas actuel, dégage + 7^{Cal}.8. Ce dégagement contraste avec les valeurs thermiques observées lors des additions de C^2H^2 à une molécule où la fonction générale demeure la même comme dans les cas suivants :

$CH^4 + (C^2 + H^2) = C^3H^6$ (propylène) absorbe	— 28, ^{Cal}
$C^6H^6 + (C^2 + H^2) = C^4H^8$ (styrène) absorbe	— 12, ^{Cal}
$CH^3O + (C^2 + H^2) = C^3H^6O$ (alcool allylique) absorbe	— 14, ^{Cal}
$C^2H^4O + (C^2 + H^2) = C^4H^6O$ (aldéhyde crotonique) absorbe ..	— 15, ^{Cal}

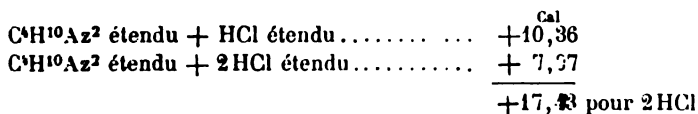
Les fonctions carbure d'hydrogène, alcool, aldéhyde restent le

mes, comme dans le cas des deux éthylènes-diamines. Dans tous les premiers cas, l'introduction de $(C^2 + H^2)$ a pour effet, en théorie, de communiquer au composé nouveau 2 valeurs de plus que celles du corps primitif : le formène est saturé, le propylène est apte à fixer H^2 , Br^2 , HCl , etc.; l'alcool méthylique est saturé; l'alcool amylique fixera H^2 , Br^2 , HCl , etc. C'est ce point qui paraît constituer une différence pour la pipérazine. C'est, qu'en effet, l'introduction de l'azote modifie beaucoup les relations de saturation des éléments et, conséquemment, les relations thermochimiques. La transformation pyrogénée de l'éthylène-diamine en diéthylène-diamine dégagerait :



Ce dégagement contraste avec les absorptions de chaleur que l'on constate ordinairement dans les décompositions pyrogénées simples. La différence semble due à la condensation du carbure, lors de la transformation de l'éthylène-diamine en pipérazine, condensation qui paraît donner lieu à une saturation interne, comparable à celle des corps cycliques et dont le résultat serait la disparition du caractère incomplet du composé; elle équivaldrait, au point de vue thermochimique, à une combinaison véritable accompagnée avec dégagement de chaleur. La pipérazine semble présenter un tel caractère démontré par les transformations réciproques de la pyrazine $C^4H^4Az^2$ en pipérazine et de la pipérazine en pyrazine, laquelle possède une formule cyclique véritable.

Chlorhydrates de pipérazine. — La pipérazine, en s'unissant à HCl , donne un dichlorhydrate. Cette combinaison passe par deux phases successives. On a :



Ces deux valeurs sont plus faibles que les deux données correspondantes observées avec l'éthylène-diamine ($+12^{Cal},52$ et $+11^{Cal},0$). $NaOH$ et KOH déplacent à peu près entièrement la pipérazine de son chlorhydrate dissous. La chaleur de dissolution du chlorhydrate anhydre $C^4H^{10}Az^2 \cdot 2HCl$ est de $-4^{Cal},09$. La chaleur de formation du sel anhydre par l'acide gazeux et la base solide est $-61^{Cal},4$. Cette chaleur de formation est inférieure à celle du chlorhydrate d'ammoniaque et des chlorhydrates de méthylamine et d'éthylamine; elle l'emporte sur la chaleur de formation des sels d'alcalis plus faibles (aniline).

G. ANDRÉ.

Sur quelques caractères des diamines tirés de leur neutralisation; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 694; 6.11.99). — L'auteur applique au dosage des polyamines (éthylène-diamine et pipérazine) la méthode de l'emploi des deux colorants dont l'action est bien connue : le méthylorange et la phtaléine.

Cette méthode repose sur les mêmes principes que ceux dont on fait usage dans l'étude des acides à valeurs multiples et inégales. On peut opérer par les deux voies suivantes (consulter les chiffres dans le mémoire) :

1° Prendre une solution d'ac. chlorhydrique titré et la verser goutte à goutte dans 10 cc. d'une solution renfermant la base teintée en rose par la phthaléine jusqu'à décoloration; puis, faire la même opération avec une dissolution teintée en jaune clair par le méthylorange jusqu'à apparition de la teinte rose; dans ce cas, il faut le double de HCl.

2° Prendre 10 cc. de la solution de la base, y verser d'un coup HCl en dose supérieure à 2 équiv. par molécule, ajouter de la phthaléine et verser KOH titrée jusqu'à apparition de la couleur rose. On fait ensuite la même opération en se servant, comme indicateur, du méthylorange rose et l'on verse KOH jusqu'à apparition de la teinte jaune clair. Le résultat est le double du précédent.

On peut, à l'aide de ces méthodes, déterminer non seulement le poids d'une diamine renfermée dans une dissolution, mais même celui de HCl qui pourrait y avoir été introduit à l'avance. Il suffit, en effet, de connaître le titre de l'acide et celui de la potasse qu'on y ajoute et les limites de neutralisation définies par la phthaléine et le méthylorange. La différence du rôle des deux colorants, méthylorange qui accuse la double basicité et phthaléine qui accuse une basicité simple des diamines envisagées, tient à la grande différence des deux chaleurs de neutralisation qui caractérisent ces deux basicités.

G. ANDRÉ.

Ethers sulfureux de la série aromatique; GEORGESCO (*Bull. de la Soc. des sciences de Bucharest*, 1899, n° 6, p. 668). — En faisant réagir le chlorure de l'acide benzènesulfonique sur les phénols à la temp. ordinaire, en sol. faiblement alcaline, l'auteur a obtenu les éthers sulfureux suivants :

Ether orthocrésolphénylsulfureux $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, crist. dans l'alcool, fus. à 39-40°.

Ether paraxylénolphénylsulfureux $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4\text{-O-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, fus. à 51-52°.

ber orthoxylénolphénylsulfureux, fus. à 72-80°, crist. dans sol.

ber carvacrolphénylsulfureux $\text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}^6\text{H}_3\text{-O-SO}^2\text{C}^6\text{H}_5$, huile pouvant être distillée.

ber gayacolphénylsulfureux $\text{C}^6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{O-SO}^2\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, fus. à 51-52°.

ber créosolphénylsulfureux $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, liq. hui-

ther eugénolphénylsulfureux $\text{C}^3\text{H}_5\text{-C}^6\text{H}_3(\text{OCH}^3)(\text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5)$, jaune clair.

ther vanilline phénylsulfureux $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}^3)(\text{CHO})(\text{O-SO}^2\text{C}^6\text{H}_5)$, à 68-69°, crist. dans l'alcool.

ther méthylsalicylique phénylsulfureux

$(\text{CO}^2\text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}_4(\text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5)$, fus. à 41-42°.

ther phénolphtaléinediphényldisulfureux, fus. à 112-113°, peu dans l'alcool.

ther salolphénylsulfureux, fus. à 80-82°.

ther phénylsulfureux de l'aldéhyde salicylique, crist. dans l'al-, fus. à 55°.

es éthers sont insol. dans l'eau et les alcalis, sol. dans l'alcool M^3 , CS^2 , peu sol. dans le benzène et l'éther.

e chlorure $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2\text{Cl}$ réagit facilement sur les nitrophénols en tion faiblement alcaline; avec les dinitrophénols, la réaction est s difficile, elle n'a point lieu avec les trinitrophénols.

Éther phénylsulfureux de l'o.-nitrophénol, fus. à 75°; du *méta-*rophénol, fus. à 72-73°; du *paranitrophénol*, fus. à 79-85°.

Éther phénylsulfureux du dinitrophénol $(\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}_3\text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5$, st. dans l'alcool, f. à 118°.

Éther diphénylsulfureux de la nitrorésorcine

$(\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}_2(\text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5)^2$,

st. dans l'alcool, fus. à 146°.

Éther phénylsulfureux du nitronaphtol $\text{C}^{10}\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, crist. ns l'alcool en gros cristaux jaunes, fus. à 117°.

Ethers phénylsulfureux de l'acide salicylique $\text{C}^6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, à 128-130°, sol. dans les alcalis.

Éther triphénylsulfureux de l'acide gallique

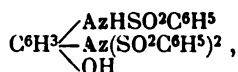
$\text{C}^6\text{H}_2(\text{CO}^2\text{H})(\text{OSO}^2\text{C}^6\text{H}_5)^3$,

st. dans $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, fus. à 200-208°, sol. dans les alcalis.

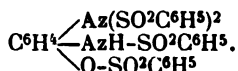
En faisant réagir $C^6H^5SO^2Cl$ sur le p.-amidophénol en sol. légèrement alcaline, l'auteur a obtenu un corps insol. dans les alcalis, fus. à 150-152° et qui répond à la formule $C^6H^3 \begin{matrix} \text{OSO}^2C^6H^5 \\ \text{AzHSO}^2C^6H^5 \end{matrix}$ et un second composé soluble dans les alcalis $C^6H^3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{AzHSO}^2C^6H^5 \end{matrix}$, fus. à 125-127°.

Avec l'ortho-amidophénol, au contraire, le dérivé diphenylsulfureux fut seul isolé.

Le chlorure de l'acide benzènesulfonique réagit sur le diamidophénol en solution légèrement alcaline. L'auteur a isolé du produit de la réaction un composé soluble dans les alcalis, f. à 142-147°, qu'il considère comme étant représenté par la formule



et une substance insoluble dans les alcalis, fus. à 191° et correspond à la constitution suivante :



Avec le β -amidonaphtol, il a obtenu uniquement l'*éther phénylsulfureux du β -amidonaphtol* $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{AzH}^3 \\ \text{OSO}^2C^6H^5 \end{matrix}$, fus. à 118-119°, insol. dans les alcalis.

La réaction de $C^6H^5SO^2Cl$ sur un OH phénolique est facilitée par la présence dans la molécule, au voisinage de cet OH, de radicaux positifs tels que AzH^3 , et entravée, au contraire, par les radicaux négatifs tels que AzO^2 , CO^2H .

A. VALEUR.

Germination de la graine du caroubier ; production de mannose par un ferment soluble ; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 129, p. 614 ; 16.10.99). — L'albumose de la graine de Caroubier, traité à chaud par SO^4H^2 dilué, fournit du mannose et du galactose. Pendant la germination de cette graine, l'hydrate de carbone qui constitue la presque totalité des matières de réserve de l'albumose corné du Caroubier est-il transformé en mannose et galactose ? Les auteurs constatent que, pendant la germination il y a production dans l'embryon, d'un ferment soluble qu'ils ont isolé, agissant sur l'albumen et donnant naissance à un sucre. L'albumen de 250 grammes de graine a été gonflé dans l'eau, additionné d'eau distillée : le tout a été porté à 110° à l'autoclave. A ce mélange

froidi et maintenu à 40°, on a ajouté 10 grammes de poudre d'embryons frais germés, desséchés à l'air. On a saturé de chloroforme et abandonné l'expérience à elle-même pendant sept semaines à la température ordinaire. Au bout de ce temps, la masse, traitée par les procédés usuels, a fourni à l'analyse un mélange de mannose et de galactose dans le rapport de 4 du premier à 1 du second, apport sensiblement le même que celui observé dans l'action de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

Sur l'individualité de la séminase, ferment soluble sécrété par les graines de légumineuses à albumen corné pendant la germination; Emile BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (C. R., t. 130, p. 310; 5.2.1900). — Les auteurs concluent de leurs expériences que les graines germées de *Fenugrec* et de *Luzerne* contiennent, à côté d'une petite quantité de diastase, une beaucoup plus grande proportion d'un ferment particulier dont l'action se porte sur les hydrates de carbone des albumens cornés des légumineuses. Ce ferment spécifique existe dans beaucoup de semences en germination; les auteurs proposent de l'appeler *séminase* puisque les hydrates de carbone qui fournissent du mannose par hydrolyse sont souvent désignés sous le nom de *séminine*.

G. ANDRÉ.

Sur la constitution de la matière colorante des feuilles. La chloroglobine; TSVETT (C. R., t. 129, p. 617; 16.10.99). — L'auteur se demande si la chlorophylle et la xanthophylle se trouvent dans la cellule végétale sous forme d'agréments microscopiques juxtaposés aux agrégats élémentaires du protoplasma, ou à l'état de solution dans une matière huileuse ou cireuse, ou bien si ces agrégats sont engagés dans des combinaisons complexes faisant partie de certaines molécules albuminoïdes protoplasmiques. Pour isoler la substance complexe présumée, on utilise la propriété liquéfiant et dissolvante de la résorcine aqueuse à l'égard des albuminoïdes (C. R., t. 129, p. 551). On isole ainsi une matière colorante la *chloroglobine*, non liquide par elle-même mais seulement par le fait de la résorcine. Lavée à l'eau ou à la glycérine, cette matière se coagule instantanément sous forme de grumeau plus ou moins opaque. Cette réaction fondamentale a été constatée chez les algues, mousses, fougères, gymnospermes, mono et dicotylédones. — Cette chloroglobine est insoluble dans l'eau et les solutions salines, elle gonfle dans les solutions de HK_2PO_4 , de K_2CO_3 , de salicylate de soude, dans les solutions diluées de résorcine, de pyrocatechine, d'hydrate de chloral, de potasse; dans ce dernier cas, avec altération. La chloroglobine se dissout dans l'alcool fort, l'éther,

C^6H^6 , CS^2 , $CHCl^3$. Comme les albuminoïdes, elle est coagulée par un certain nombre de réactifs et condense, comme eux, certaines matières colorantes.

La chloroglobine participe donc de la constitution physique des albuminoïdes. G. ANDRÉ.

Préparation et dosage du glycogène; Armand GAUTIER (*C. R. t. 129*, p. 701 ; 6.11.99). — L'auteur a remarqué que si, à un extra d'origine végétale ou animale, on ajoute de l'acétate mercurique, en excès léger, tout en maintenant la liqueur neutre par K^2CO^3 , on précipite la presque totalité des corps azotés et l'on retrouve dans le liquide les matières ternaires, non précipitées le plus ordinairement dans ces conditions : d'où une méthode de préparation et de dosage du glycogène. — On divise grossièrement la matière brute où l'on cherche le glycogène et on la jette dans une fois et demi son poids d'eau bouillante. On la broie ensuite finement et on fait bouillir avec de l'eau pendant 30 ou 40 minutes. On met sur un toile, on exprime, on épuise par l'eau (2 à 3 litres pour 500 gr. de matière). On évapore à moitié, puis le dixième environ du liquide est trituré avec de l'acétate mercurique neutre mêlé d'un peu d'acétate de potasse. On ajoute, en agitant, le magma ainsi obtenu au reste de la liqueur (20 à 25 gr. d'acétate de mercure par litre de liquide). On abandonne pendant 12 heures le liquide à lui-même en l'agitant souvent; on le filtre ou on le centrifuge. Le ppté est lavé avec de l'acétate mercurique à 1 0/0. Le liquide filtré est acidulé par $C^2H^4O^2$ et versé dans son volume d'alcool à 85 centièmes. On lave le ppté qui se forme, avec de l'alcool à 33° centésimaux acidulé d'ac. acétique pour dissoudre un peu de HgO entraîné. Le glycogène brut précipité est redissous dans l'eau, la solution est filtrée, acidulée par $C^2H^4O^2$ et mêlée de 2 0/00 de $NaCl$. On fait bouillir et on précipite de nouveau par l'alcool. Dès que la liqueur contient 36 0/0 d'alcool, elle ne dissout plus de glycogène en présence d'une trace de sel. On lave le glycogène à l'alcool à 40 0/0 puis à 90 0/0, enfin à l'alcool mélangé d'éther. On sèche à l'air ou dans le vide. Le glycogène ainsi obtenu ne doit pas brunir par H^2S ni donner d'ammoniaque par fusion avec KOH , séché à 110 il répond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$. Ce procédé de préparation, suivi comme il vient d'être dit, est aussi un procédé de dosage; ni le ppté mercurique, ni la liqueur alcoolique ne renferment de glycogène. — L'auteur trouve que 1,000 grammes de foie frais renferment 20^{gr},5 de glycogène (foie humain), 14 grammes (foie de lapin). Le glycogène, suivant son origine, retient des doses variables d'eau

and il est resté 12 heures au contact de l'air séché par SO^4H^2 e 4.8 à 1.98 0/0. Il n'est qu'en apparence soluble dans l'eau, les tres de papier l'arrêtent en partie et l'alcool le précipite de ses pseudo-solutions dès qu'il atteint 36 0/0. Chauffé 3 heures à 100° l'autoclave avec $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ à 5 0/0, il n'est pas hydrolysé. Chauffé à 6 heures à $115-120^\circ$, en solution acidulée par un acide minéral à 6 0/0, il se transforme en mélange de sucres réducteurs. 97.8 e glycogène de foie de lapin agissent sur la liqueur cupro-potassique, après hydrolyse, comme 100 de glucose anhydre. Ce pouvoir éducteur n'est pas le même pour tous les glycogènes. L'auteur se propose de montrer que les substances confondues sous le nom de *tycogène* diffèrent quand on les extrait d'organes différents, fait déjà reconnu en partie, mais aussi quand on les retire d'un même organe dans les diverses espèces animales. G. ANDRÉ.

Toxalbumine retirée de la chair d'anguille de rivière; Euphe BÉNECH (*C. R.*, t. 128, p. 833 ; 27.3.99.) — Mosso, en 1898, a démontré la toxicité du sang d'anguille. L'auteur cherche si les autres tissus de l'anguille ne contiendraient pas également quelque principe toxique. A cet effet, il broie avec soin de la chair d'anguille, la mélange à son poids d'eau, la soumet à l'action de la centrifugeuse, puis décante et filtre le liquide clair ainsi obtenu. Il précipite ce liquide par $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$, sépare le ppté par centrifugation et soumet ce ppté, repris par un peu d'eau, à la dialyse. On obtient alors un liquide clair après filtration, sensiblement neutre; ce liquide, desséché à froid dans le vide, abandonne une poudre blanc jaunâtre, donnant à l'analyse des chiffres voisins de ceux des albumines. Cette albumine est toxique; elle tue un lapin en six heures à raison de 2 centigr. par kilogr. d'animal; cette toxicité est variable d'une anguille à l'autre. La chaleur modifie beaucoup cette albumine : à 20° , sa solution devient opalescente; à 30° , elle louchit; à 35° , des flocons apparaissent; à 45° , elle fournit un pp. au bout de quelques minutes; à 55° le pp. est abondant. Le chauffage à 40° lui fait perdre sa toxicité. En injection intra veineuse, cette solution d'albumine retarde la coagulation du sang, alors que, *in vitro*, cette solution toxique paraît favoriser la coagulation. G. ANDRÉ.

Nouvelle méthode d'examen quantitatif ou qualitatif des albuminoïdes, diastases, alcaloïdes, leucomaines ou toxines, notamment ceux des urines; Paul CHIBERT (*C. R.*, t. 128, p. 431 ; 13.2.99). — Mode d'emploi particulier du réactif iodo-ioduré qu'il convient de lire dans la note même de l'auteur.

G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir réducteur des tissus : le sang; Henri HÉLIE (*C. R.*, t. 128, p. 1043; 24.4.99). — L'auteur, utilisant la méthode qu'il a récemment décrite et avec laquelle il a étudié le pouvoir réducteur du muscle et des glandes annexes de l'intestin, expérimente avec le sang. 5 gr. de ce liquide, extrait de l'artère ou de la veine fémorales du chien, sont soumis à l'ébullition avec de l'eau. Le ballon dans lequel le sang était recueilli contenait un peu de NaF pour éviter la coagulation. Après filtration, on introduit le bouillon dans un excès de permanganate (1^{er} , 59 KMnO_4 par litre) on titre l'excès de ce sel après vingt-quatre heures. On constate ainsi que les sangs veineux et artériel sont tous les deux très réducteurs; le sang veineux est, dans la majorité des cas, plus réducteur que le sang artériel. Quand les produits de la digestion arrivent dans le sang, le pouvoir réducteur de ce liquide croît rapidement; il diminue ensuite lentement à mesure qu'il fournit la nourriture aux autres tissus. Ce pouvoir réducteur varie sous l'influence de plusieurs causes telles que : répartition variable des globules sanguins, variation dans la quantité du plasma, variation par suite d'élimination de substances réductrices de désassimilation.

G. ANDRÉ.

Sur l'existence dans le sang des animaux d'une substance empêchant l'action de la présure sur le lait; A. BRIOT (*C. R.*, t. 128, p. 1359; 29.5.99). — On peut empêcher ou retarder considérablement la coagulation du lait si on introduit, dans un mélange de ce liquide et de sérum de cheval, de la présure. Cette action n'est due ni à l'alcalinité ni aux sels du sérum : un mélange, en mêmes proportions, de lait et de solution physiologique de NaCl à 7 0/0, alcalinisé par NaOH, au même titre que le sérum, se coagule sous l'influence de la présure avec rapidité. Le sérum du cheval renferme donc une substance capable de neutraliser les effets d'une certaine dose de présure; cette substance est une diastase. Le sang de divers animaux se conduit de même avec des intensités variables : tous les animaux étudiés produisent de la présure en quantité variable. De plus, la quantité d'antiprésure augmente progressivement dans le sang des animaux qui reçoivent des injections répétées de présure, exactement comme l'antitoxine chez les animaux en cours d'immunisation.

G. ANDRÉ.

Sur la maltodextrine; H. POTTEVIN (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 13, p. 728). — Brown et Morris ont décrit une maltodextrine, produit d'une saccharification arrêtée à son début et soumis

les précipitations fractionnées par l'alcool. Ce produit constitué par 1 p. de maltose et 2 p. de dextrine environ différerait d'un mélange de maltose et de dextrine par trois caractères principaux : non-fermentation par la levure de bière ; non-dissociation des composants par précipitations par l'alcool ; transformation totale en maltose par la diastase.

M. Pottevin démontre que si la fermentation ne se produit pas sur le produit appelé maltodextrine, cela ne prouve pas qu'il y a combinaison chimique : on obtient un produit non-fermentescible en mélangeant du maltose et une dextrine convenablement choisie.

Le second argument que Brown et Morris énoncent ainsi : la maltodextrine se dissout et se précipite en bloc par l'alcool comme une substance homogène, — est inexact en fait. — Le troisième argument ne prouve rien car il s'agit là de composés facilement attaquables par la diastase et transformables plus ou moins complètement en sucre ; — d'ailleurs Brown et Morris eux-mêmes ont obtenu qu'une saccharification de 70 0/0.

Il n'y a point de maltodextrine ; le produit désigné sous ce nom n'est qu'un mélange de maltose et de dextrines facilement transformables.

ARTHUS.

Sur un procédé simple d'obtention de cristaux d'hémoglobine ; M. ARTHUS et Ch. ROUCHY (*C. R. Soc. de Biol.*, 1899, t. 715). — On peut obtenir des cristaux d'hémoglobine (réduite) en partant du sang de cheval abandonné à la putréfaction pendant quelques jours à la température ordinaire. Les globules, séparés du sérum par décantation, sont traités par 2 vol. d'eau, et le mélange est additionné de 1/4 de son vol. d'alcool à 95 0/0. Après 24 heures dans une enceinte froide (température voisine de 0°), on trouve dans ce mélange de très nombreuses tablettes cristallines hexagonales de 3 mm. de diamètre, se détruisant au contact de l'air, dont elles absorbent l'oxygène pour donner de l'oxyhémoglobine.

ARTHUS.

Sur une fibrine cristallisée ; L. MAILLARD (*C. R.*, t. 130, p. 192; 22.1.1900). — L'auteur a antérieurement signalé (*C. R.*, février 1899), au sein du dépôt spontanément formé dans le sérum conservé aseptiquement pendant plusieurs années, la présence de granulations cristallines, albuminoïdes, très voisines sinon identiques à la fibrine. Ce dépôt cristallin ayant été mis, par M. Dzierzowski, sur le compte du palmitate de calcium, l'auteur a repris ces expériences. Il confirme, par l'examen de la substance au mi-

croscopie polarisant et par l'étude de ses caractères microchimiques, l'existence d'une fibrine à précipitation lente et régulière possédant la structure et les propriétés physiques caractéristiques de l'état cristallin.

G. ANDRÉ.

Transformation de la nitrobenzine en phénylamine ou aniline par un ferment réducteur et hydrogénant de l'organisme. E. ABELOUS et E. GÉRARD (*C. R.*, t. 130, p. 420; 12.2.1900).

Les auteurs ont montré récemment que, dans la plupart des organes animaux, existait un ferment soluble réduisant les nitrates en nitrites, et dont l'action était plus intense, en présence d'un gaz inerte, qu'en présence de l'air. Ce nouveau ferment est également *hydrogénant*. En effet, un extrait aqueux, limpide et chloroforme-soluble de rein de cheval transforme, vers 42°, la nitrobenzine en aniline; il y a donc désoxydation et hydrogénation. La même expérience exécutée avec un liquide chauffé à 100°, ne donne lieu à aucun changement de la nitrobenzine. On peut expliquer ainsi la formation des bases animales dans l'organisme qui, d'après M. A. Gautier, produisent dans les tissus, à l'abri de tout germe de putréfaction pendant la vie normale, surtout dans les cellules qui vivent anaérobiquement.

G. ANDRÉ.

Recherches sur la digestion des réserves dans les grains en voie de germination et leur assimilation par les plantules. MAZÉ (*C. R.*, t. 130, p. 424; 12.2.1900). — L'alcool apparaît dans les grains amylacés comme un produit physiologique normal, à un stade nécessaire de la digestion des hydrates de carbone, ainsi que l'auteur l'a précédemment montré. On en déduit, et l'expérience confirme cette déduction, que si la molécule de sucre doit être scindée en alcool et CO_2 avant de contribuer à la nutrition ou à la multiplication des cellules, le poids de plante fabriquée, totale, à fait au début de la germination par une graine amylacée, représente à peu près la moitié de la perte subie par les cotylédons. Les grains oléagineux ou mixtes (huile et amidon) se comportent différemment. En effet, elles absorbent beaucoup plus d'oxygène qu'elles ne perdent de CO_2 , les matières grasses se transforment ainsi en sucres. L'auteur montre que cette oxydation est due à la présence d'une diastase oxydante.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 MARS 1900.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Sont nommés membres résidents :

M. PERRAUDIN, pharmacien, 70, rue Legendre ;

M. BENECH (Elophé), docteur en médecine, 31, rue Monge ;

M. MARTINE (Camille), licencié ès-sciences, 7, rue de l'Ecluse.

Sont nommés membres non résidents :

M. DUSSER (Henri), licencié ès-sciences, 44, rue Malesherbes,
à Lyon ;M. GUILBAUD (Gaston), pharmacien de 1^{re} classe, à Bressuire
(Deux-Sèvres) ;M. le professeur IVAN KONDAKOW, 39, rue de Riga, à Jurieff
(Russie).

Est proposé pour être membre résident :

M. COSTE, préparateur à la Faculté des sciences, 30, rue Monsieur-
le-Prince, présenté par MM. PÉCHARD et SIMON.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LABORDE, pharmacien des hôpitaux de Toulouse, présenté
par MM. MOUREU et DESGREZ ;M. VOISIN, pharmacien de 1^{re} classe, à Noyons (Oise), présenté
par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. LABBÉ (H.), a déposé un pli cacheté à la date du 6 mars.

M. CHARABOT (E.), a déposé un pli cacheté à la date du 9 mars.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le *Dictionnaire de chimie industrielle*, de P. Guichard, tome
troisième, fascicules 24 et 25 ;Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Fernbach.

MM. LE CHATELIER et BOUDOUARD font hommage à la Société d'un livre qu'ils viennent de publier dans la Bibliothèque de Revue générale des sciences, intitulé : *Mesure des températures élevées*.

M. G. WYROUBOFF fait observer à propos du procès-verbal, qu'à la dernière séance, sur la proposition de M. Lemoine, la Société a voté la remise du vote sur le crédit demandé de 3,000 francs pour l'envoi à tous les membres du résumé de la situation financière de la Société. Il regrette que le procès-verbal ne signale pas ce vote et que l'envoi du résumé financier n'ait pas été communiqué avant la séance d'aujourd'hui.

M. BÉHAL répond que la Société a simplement voté la mise à l'ordre du jour de la dépense que le conseil proposait.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. H. LABBÉ, répondant à l'observation de M. Blanc parue dans le procès-verbal de la dernière séance, signale que F. Tiemann, dans deux mémoires consécutifs (*Ber.*, 1899, t. 29, p. 968; t. 30, p. 29 et 30) n'a jamais obtenu dans l'oxydation directe du citronnellol la trace d'isopulégone. Dans ce dernier mémoire, deux pages plus loin, F. Tiemann signale au contraire la formation d'isopulégone dans l'oxydation du citronnellol, ce qui constitue une confirmation par analogie des résultats obtenus dans l'oxydation du citronnellol oxy-sulfonate de sodium.

M. G. BLANC, en réponse à l'affirmation de M. Labbé, et pour appuyer la remarque qu'il a faite dans la dernière séance, se contente de citer le texte même auquel il a fait allusion (Tiemann-Schmidt, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 38, ligne 22) : « Unter der Einwirkung saurer Agentien condensirt sich citronnellal zu Isopullegol, welches schnell zu Isopulegon oxydirt wird » (Sous l'action des agents acides, le citronnellal se condense en isopulégol, qui s'oxyde aussitôt en donnant l'isopulégone).

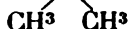
M. PETIT expose la situation financière et dit que les dettes sont amorties et que le budget prévisionnel permet de prévoir qu'une somme d'environ 4,000 francs sera libre.

M. LE CHATELIER (H.), tout en étant partisan d'une réception donnée par la Société chimique aux savants étrangers, désire avant d'en voter le principe en voir discuter l'organisation. Il craint, dans les conditions actuelles, que l'on ne marche à l'échec complet.

M. ENGEL fait remarquer à M. Le Chatelier que l'organisation de réception des étrangers rentre dans les attributions du conseil. net aux voix le vote de 3,000 francs. Le crédit est voté à l'unanimité moins trois voix.

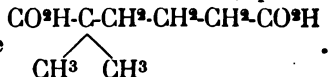
M. BLANC s'est proposé de démontrer directement la formule de l'acide isolauronique $C^9H^{12}O^3$. Pour cela, il a étudié l'action des réactifs oxydants sur l'acide dihydroisolauronique. L'acide nitrique pur fournit presque quantitativement l'acide α -diméthylgluta-

rique $CO^2H-C-CH^2-CH^2-CO^2H$ f. à 85° dont l'anilide f. à 148° .

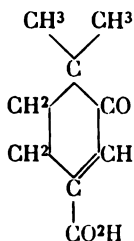


L'oxydation par l'hypobromite de soude très étendu conduit à un produit beaucoup plus intéressant. On obtient un acide $C^9H^{14}O^6$, f. à $167-168^\circ$ avec décomposition et dégagement d'acide carbonique ; il se forme alors un nouvel acide $C^8H^{14}O^4$, f. à 87° , qui est

identique à l'acide α -diméthyladipique



On déduit de là, sans difficulté ni ambiguïté, la constitution de l'acide dihydroisolauronique et, par suite, celle de l'acide isolauronique lui-même. Le schéma ainsi obtenu :



est identique avec celui que M. Blanc avait en partie démontré dans son dernier mémoire (*Bull.*, t. 21, p. 830).

M. SIMON présente un appareil de M. Job pour la mesure des volumes gazeux par une lecture de pression à volume constant.

M. TANRET dépose une note en réponse à la note de M. Ponsot.

M. PONSOT fait au tableau le calcul relatif à un des nombres contestés ; il trouve un nombre voisin de celui de M. Tanret ; il ne s'explique pas cette erreur ; il dit qu'elle n'atteint pas les conclusions qu'il avait énoncées relativement à l'abaissement moléculaire limite.

M. DELANGE a obtenu la propylpyrocatéchine par deux méthodes :

1° En partant de l'eugénol dont on fait d'abord l'éther méthylique ; on hydrogène cet éther méthylique et l'on déméthyle le propylvératrol ainsi formé ;

2° Au moyen du safrol qui, par réduction, donne la propylméthanalpyrocatéchine, composé que l'on traite par le perchlorure de phosphore, il se fait un dérivé dichloré instable que l'on décompose par l'eau et qui donne un phénol identique à celui formé dans le cas de l'eugénol.

La propylpyrocatéchine fond à 60°.

M. l'abbé HAMONET expose à la Société les résultats de ses recherches sur l'électrolyse des oxyacides, résultats déjà résumés dans un pli cacheté déposé le 27 juin 1899.

Après avoir fait remarquer que le doublement des radicaux hydrocarbonés est d'autant plus facile que le poids moléculaire de l'acide électrolysé est plus considérable, il décrit les produits qu'il a obtenus en électrolysant les sels de potassium des oxyacides éthérisés, tels que l'amylglycolate et l'amyl- β -oxypropionate de potassium.

Ces sels donnent, outre des composés aldéhydiques, qu'il sera étudiés bientôt, le premier, la diamylène du glycol de Wurtz, bouillant à 206-207°, le deuxième, la diamylène du butane diol-1.4 bouillant à 140-141° sous la pression de 15 mm.

Cette dernière, traitée par HBr ou HI, fournit un bibromure ou un biiodure qui sont bien en 1.4, comme on s'en est assuré par l'oxydation qui les transforme en acide succinique.

Ce bibromure et ce biiodure, par réaction sur le sodium, le zinc ou le mercure, donnent du butène-2.3 et un gaz non absorbable par le brome qui paraît être du tétraméthylène, mais on ne l'a pas obtenu en quantité suffisante et assez pur pour pouvoir se prononcer d'une manière définitive.

M. HAMONET fait remarquer que l'électrolyse des oxyacides éthérisés fournira une très bonne méthode de préparation de nombreux glycols ou de leurs dérivés inconnus jusqu'ici.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

46. — Etude sur l'égouttement pour une méthode de détermination des poids moléculaires; par M. G. ROSSET.

On sait depuis longtemps que la dissolution d'un sel dans un liquide modifie d'une manière notable la valeur de sa tension superficielle. Des expériences anciennes (Buliginski, *Ann. Poggenroth*, t. 134; Valson, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 20, etc.) ont montré que la variation de la tension superficielle était proportionnelle au poids de substance dissoute, et que la nature du sel semblait sans influence. Mais, dans ces expériences, on mesurait les hauteurs auxquelles s'élevait la dissolution saline dans un tube capillaire, et l'on conçoit ainsi que ces mesures ne pouvaient atteindre une grande précision. Tout récemment, M. Sentiš (*Journal de Physique*, 1897, p. 183), en étudiant une goutte suspendue à l'extrémité d'un tube capillaire, a reconnu que « la substitution de n molécules de sel à n molécules d'eau produit une augmentation de tension sensiblement proportionnelle à n » — montrant ainsi l'influence de la nature du sel, et par suite de son poids moléculaire, dans la variation de la tension superficielle. Mais cette étude de gouttes suspendues est très délicate.

J'ai pensé à reprendre la méthode d'égouttement de M. Duclaux pour étudier ces variations de tension superficielle. Les variations accidentelles sont nombreuses dans tous les phénomènes sensibles de tension capillaire, par suite aussi dans la formation des gouttes; elles peuvent égaler la variation réellement due à la modification voulue des conditions initiales, et l'erreur, sur le phénomène une seule fois produit et observé, peut être ainsi de même ordre que la variation obtenue. Tandis que, par la répétition du phénomène, ces variations accidentelles disparaissent dans le flou de l'expérience, et la variation réellement produite s'accuse de plus en plus nettement, à mesure que croît le nombre de gouttes observées. En même temps, cette méthode a l'avantage de n'exiger que l'appareil courant le plus sensible du laboratoire, la balance. Elle est très simple, très rapide, et par suite toute indiquée pour la détermination des poids moléculaires. On pèse

100 gouttes, puis des volumes égaux de dissolutions salines, pour comparer entre eux les nombres de gouttes.

Pour éviter les principales causes d'erreur, les précautions suivantes étaient prises : l'égouttement produit sous pression constante, à l'aide d'un vase de Mariotte, se faisait par un tube capillaire plané à la meule et rodé. Un manchon de verre entourait le tube d'égouttement et lui était attaché par un bouchon de caoutchouc portant un thermomètre. A l'intérieur du manchon était enroulé du papier buvard humecté avec la dissolution pour saturer de vapeur d'eau l'atmosphère autour du tube d'égouttement. Le liquide employé avait été auparavant saturé d'air par un long barbotage à la trompe. On pesait en fioles tarées et bouchées, pour éviter toute évaporation.

On pouvait craindre que le vase de Mariotte ne donnât pas une pression suffisamment constante, par suite de l'introduction de bulles d'air successives au lieu d'un filet continu. Il n'en est rien. Voici, en effet, la précision obtenue dans ces conditions :

100 gouttes d'eau aérée, recueillies à différents moments de l'égouttement, ont pesé : 8^{gr},5385; 8^{gr},5380; 8^{gr}, 5385.

Je me suis servi de cette méthode, pour étudier l'influence de la concentration et de la pression sur l'égouttement, en vue de son application à la détermination des poids moléculaires.

J'ai su depuis que M. Linebarger (*Bulletin de l'American chemical Society*, mai 1899), avait également étudié les tensions superficielles par une méthode de gouttes; il a trouvé que la tension superficielle varie suivant une courbe légèrement convexe en fonction de la concentration; et il a reconnu l'influence de la nature du sel dissous.

I. — Influence de la concentration.

La constante capillaire $a^2 = \frac{2f}{d}$ varie proportionnellement à la concentration. On peut donc écrire : $\frac{f'}{d'} = \frac{f}{d} - kx$, et comme les nombres de gouttes d'un même volume de liquides sont inversement proportionnels aux grandeurs $\frac{f'}{d'}$, on en déduit : $\frac{1}{n'} = \frac{1}{n} - Kx$ ou $\frac{n' - n}{n'} = kx$, équation d'une hyperbole équilatère. Sans passer par les tensions superficielles, on aurait : $n' = n + Bx + Cx^2 + \dots$ et, au début, où la dissolution est très étendue : $\frac{n' - n}{n} = kx$. C'est

droite tangente à l'hyperbole, car le coefficient de x est le même dans les deux équations qui interprètent le même phénomène, au début, où $n' = n$. On trouve, en effet, pour coefficients numériques $\frac{dn'}{dx} = \frac{kn'}{1 - kx}$ et $\frac{dn'}{dx} = \frac{kn}{1}$, quantités qui sont les mêmes pour $n' = n$ et $x = 0$. Ainsi, la variation du nombre de gouttes, en fonction de la concentration, est suffisamment bien représentée par une droite d'hyperbole équilatère, en pratique jusqu'à la concentration 0,0 environ. C'est ce que vérifie l'expérience.

Expériences avec une dissolution de NaCl.

$$\frac{n' - n}{nn'} = Kx. \text{ D'où } \left\{ \begin{array}{l} n' = \frac{n}{1 - Knx} \\ \frac{1}{n'} = \frac{1}{n} - Kx \end{array} \right. \quad K = 0,0000015.$$

n	$\frac{n' - n}{x}$	$\frac{n' - n}{n'x}$	Nombre de gouttes aux 100 cc.		Quantité proportionnelle à $\frac{2f'}{d'}$.	
			Expérience.	Calcul.	Expérience.	Calcul.

Température : 23°.

n	n'		1195	Kn = 0,0052	0,000837	0,000837
5,0	0,0043		1200	1201	0,000833	0,000833
5,5	0,0046		1206	1207	0,000829	0,000828
6,3	0,0052		1214	1214	0,000824	0,000824
6,0	0,0049		1219	1220	0,000820	0,000819
6,2	0,0051		1226	1226	0,000815	0,000815
6,5	0,0053		1233	1233	0,000811	0,000810
6,1	0,0049		1238	1239	0,000807	0,000806
6,8	0,0054		1249	1247	0,000801	0,000801
6,6	0,0052		1254	1254	0,000797	0,000797
6,9	0,0054		1264	1261	0,000791	0,000792

Température : 21°.

n	n'		1201	Kn = 0,0054	0,000833	0,000833
6,2	0,0050		1233	1234	0,000811	0,000811
6,9	0,0054		1270	1270	0,000788	0,000788
7,1	0,0054		1308	1307	0,000764	0,000765
7,2	0,0054		1345	1346	0,000743	0,000743
6,9	0,0050		1373	1388	0,000728	0,000720
6,7	0,0047		1400	1352	0,000714	0,000698

On voit, en effet, que $\frac{n' - n}{x}$ croît régulièrement, ce qui montre que la variation de n' n'a pas lieu suivant une droite, car

$\frac{n' - n}{x} = k$ représente une sécante passant par $\left\{ \begin{matrix} n' = n \\ x = 0 \end{matrix} \right.$ et les différents points déterminés de la courbe, et cette sécante s'élève d'une manière continue jusqu'à 20 0/0 de concentration environ, après quoi elle s'abaisse : elle peut donc être considérée, vers 20 0/0, comme une tangente extrême menée par l'origine. A plus forte concentration, la viscosité interviendrait assez pour modifier le phénomène : en effet, une force nouvelle d'adhérence permet à la goutte de grossir plus qu'elle ne le ferait soutenue par la tension superficielle seule ; le nombre de gouttes croît donc moins vite maintenant ; c'est ce que traduit le changement d'allure de la courbe. Bien que cette courbe ait une nature nettement hyperbolique, on voit qu'on peut pratiquement admettre la loi de proportionnalité jusqu'à 20 ou 25 0/0 de concentration. On voit également que la constante capillaire $a'^2 = \frac{2\gamma'}{d'}$ diminue avec la concentration et qu'elle varie linéairement, ce qui confirme la loi hyperbolique précédente.

A titre de renseignements, voici quelques nombres sur les très fortes concentrations :

CaCl². — Température : 22°.

	Gouttes aux 100 cc.		Gouttes aux 100 cc.
50 0/0.....	1668	65 0/0.....	1733
55	1683	70	1758
60	1698	75	1787

II. — Influence de la pression.

La pression a une influence très sensible, dont l'importance se manifeste dans les expériences suivantes :

1° Une pipette de 25 cc. à extrémité effilée débouchant au sein de la goutte en formation, se vidant : 100 gouttes ont pesé à mesure que la pression diminuait ;

1 ^{er}	2 ^{er}	3 ^{er}	4 ^{er}
1,012	1,025	1,031	1,043
1,055	1,059	1,070	1,095

2° Un vase de Mariotte couché, avec tube à air recourbé, pour obtenir de faibles pressions ;

Pressions d'environ (en eau)...	1 ^{cm}	2 ^{cm}	3 ^{cm}	4 ^{cm}
Poids de 100 gouttes	8 ^{gr} ,085	8 ^{gr} ,189	8 ^{gr} ,260	8 ^{gr} ,358

Vase de Mariotte; un bain d'eau en empêchait les variations de température.

Expériences avec la même eau pure et aérée.

1 ^{er} tube capillaire rodé. Température 19°.			2 ^e tube capillaire rodé. Température 20°.			Tube effilé. Température 21°.		
Durée : les 100 gouttes en	Poids des 100 gouttes.	Produit : durée $\times$ pression.	Durée : les 100 gouttes en	Poids des 100 gouttes.	Produit : durée $\times$ pression.	Durée : les 100 gouttes en	Poids des 100 gouttes.	Produit : durée $\times$ pression.
235"	gr 8,192	6815	"	gr "	"	"	gr "	"
196	8,247	5880	"	"	"	"	"	"
170	8,284	5440	"	"	"	"	"	"
136	8,318	4760	"	"	"	"	"	"
130	8,361	5200	"	"	"	"	"	"
117	8,393	5265	"	"	"	"	"	"
105	8,422	5250	120"	8,468	6150	151"	2,861	7530
96	8,433	5225	"	"	"	"	"	"
91	8,439	5233	"	"	"	"	"	"
88	8,456	5280	114	8,504	6840	"	"	"
84	8,451	5250	"	"	"	"	"	"
79	8,450	5135	"	"	"	"	"	"
74	8,441	5180	"	"	"	"	"	"
	21°		90	8,546	6030	101	2,898	7070
73	8,407	5110	"	"	"	"	"	"
61	8,368	4880	86	8,565	6880	89	2,921	7120
"	"	"	80	8,573	6800	83	2,932	7055
54	8,335	4860	75	8,565	6750	79	2,964	7110
49	8,244	4900	67	8,514	6700	74	2,952	7100
43	8,134	4730	60	8,458	6600	68	2,947	7260
"	"	"	57	8,456	6535	"	"	"
40	8,102	4800	55	8,458	6600	"	"	"
37	7,935	4810	50	8,335	6500	53	2,735	6890
34	7,570	4620	47	8,260	6580	"	"	"
"	"	"	42	8,103	6300	43	2,512	6450

insi, la durée de l'égouttement décroît lorsque la pression croît; si l'on fait le produit de la durée de l'égouttement de 100 gouttes par la pression correspondante, on trouve une quantité sensiblement constante (le temps n'a pas été déterminé avec précision). La durée de l'égouttement, en fonction de la pression, varie donc suivant une loi hyperbolique.

Le poids des gouttes, au contraire, croît et passe par un maximum pour une certaine pression variable avec le tube employé. Dans le cas de la pipette, la pression même finale est encore

assez grande : il y a donc concordance entre ces expériences. Cette variation est très notable ; elle atteint 4 0/0 environ, entre les limites de pressions courantes.

Dans l'emploi de la pipette, pour comparer diverses solutions, la pression repasse toujours par les mêmes valeurs ; c'est pourquoi les résultats peuvent être pratiquement comparables. Mais on voit par là qu'il serait bon de songer à cette influence dans des expériences de précision, et, par exemple, pour une étude sur les poids moléculaires, il serait nécessaire d'opérer sous une pression constante (à supposer que cette fonction de la pression soit, *sine qua non*, indépendante de la nature du sel dissous, du moins d'une influence secondaire, ce qui est probable), et à des concentrations comprises entre 10 et 20 0/0, pour avoir des variations assez sensibles, et cependant encore pratiquement proportionnelles.

(Travail fait au laboratoire de M. Le Chatelier, au Collège de France.)

N° 47. — Sur un procédé de préparation des arséniures, des antimoniures alcalins et de quelques alliages des métaux alcalins ; par M. Paul LEBEAU.

Les arséniures alcalins, préparés par union directe du métal avec l'arsenic, renferment toujours un excès de métal ou d'arsenic en dissolution. Les produits fondus ainsi obtenus présentent une composition variable pour chaque expérience, alors même que l'on a mélangé les deux corps simples dans le rapport correspondant aux formules assignées à ces composés par Gay-Lussac et Thénard. Nous pensons que cette difficulté d'obtenir un arséniure défini est due au dégagement notable de chaleur produit par la combinaison, dégagement qui entraîne la volatilisation d'une partie notable de l'arsenic ou du métal, avant que la réaction ne soit complète. L'hydrogène arsénié, réagissant à chaud sur un métal alcalin, ne donne pas de meilleurs résultats : en effet, la facile décomposition de ce gaz en hydrogène et arsenic sous l'action de la chaleur nous ramène au cas précédent.

Nous avons tout d'abord essayé de préparer des arséniures définis, en faisant agir l'hydrogène arsénié liquéfié sur les métaux alcalins. A cet effet, nous disposions dans un tube de verre fermé à une extrémité, d'un diamètre intérieur de 8 mm., un poids déterminé de métal ; ce tube, traversé par un courant d'hydrogène arsénié, était ensuite refroidi à -80° , de façon à liquéfier une quantité de gaz suffisante pour obtenir une transformation com-

piète du métal. Le tube était finalement scellé et abandonné à la température ordinaire.

Le potassium, le sodium et le lithium ne se dissolvent point dans l'hydrogène arsénié liquéfié, ni à -80° à la pression atmosphérique, ni à la température ordinaire en tube scellé; il ne se produit donc pas, dans ces conditions, de métaux arséniums comparables aux métaux ammoniums. Les métaux alcalins sont cependant attaqués; ils se recouvrent d'une couche brune et augmentent le volume, mais la transformation est très lente. Après huit jours, les tubes ont été refroidis puis ouverts; il s'est tout d'abord dégagé une quantité notable d'hydrogène, et nous avons laissé ensuite évaporer la couche incolore d'hydrogène arsénié. Le produit brun foncé restant dans le tube est un arséniure amorphe impur, il renferme toujours un excès d'arsenic et retient un peu d'hydrogène arsénié.

M. Hugot (1) a réussi à préparer les corps $AzNa^3$, AzK^3 et Az^4K^2 en faisant réagir l'arsenic sur le sodammonium et le potassammonium et en dissociant ensuite sous l'action du vide à 300° , le composé ammoniacal formé dans cette action. Les produits ainsi préparés sont amorphes et renferment, d'après M. Hugot, un peu d'amidure alcalin. Nous avons substitué à l'arsenic l'hydrogène arsénié, mais les résultats obtenus n'ont pas été meilleurs. L'hydrogène arsénié, traversant bulle à bulle une dissolution de l'un des métaux ammoniums dans un excès de gaz ammoniac liquéfié, produit rapidement une décoloration presque complète; on obtient un liquide limpide jaune pâle qui abandonne au fur et à mesure de son évaporation un composé d'un beau rouge identique aux composés décrits par M. Hugot et formé d'une combinaison d'arséniure alcalin et d'ammoniaque. Par la décomposition sous l'action de la chaleur et du vide, on obtient un arséniure amorphe impur.

La préparation du calcium cristallisé de M. Moissan (2) a montré que le sodium fondu pouvait dissoudre facilement ce métal et l'abandonner par refroidissement sous la forme cristalline; nous avons recherché si ce pouvoir dissolvant du sodium existait également pour les corps composés, notamment pour les arséniures. Nos premiers essais nous ont convaincu que cette réaction pouvait fournir un moyen pratique de préparation des combinaisons des métaux alcalins avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'étain et

(1) C. HUGOT, Action du sodammonium sur l'arsenic (*C. R.*, t. 127, p. 553); Action du potassammonium sur l'arsenic (*C. R.*, t. 129, p. 603).

(2) H. MOISSAN, Préparation du calcium cristallisé (*C. R.*, t. 126, p. 1753).

la plupart des métaux. L'élimination du métal alcalin qui sert de dissolvant n'était cependant pas toujours très facile; un très grand nombre de ces composés sont, en effet, détruits par l'alcool absolu. Nous avons dû recourir à l'emploi du gaz ammoniac liquéfié qui nous permettait d'enlever à froid, et d'une façon complète, l'excès de métal alcalin sous forme de métal ammonium.

Nous décrirons comme exemple la préparation de l'arséniure de sodium de formule AzNa^3 .

L'arséniure est préparé en présence d'un excès de sodium qui doit servir de dissolvant. On introduit dans un creuset de fer à couvercle vissé un mélange d'arsenic pur et de sodium dans les proportions suivantes : arsenic 75 p., sodium 100 p.

On chauffe le creuset au rouge dans un petit fourneau à charbon de bois, puis on laisse refroidir lentement. Après refroidissement complet, on dévisse le couvercle et l'on extrait, aussi rapidement que possible, le contenu du creuset, qui a la consistance du sodium. On le conserve ensuite dans des flacons bien secs remplis d'azote.

Pour procéder à l'épuisement par le gaz ammoniac, nous avons utilisé un appareil très simple, ne différant du digesteur Dupré que par le rapport de ses dimensions. Le tube central à siphon du digesteur Dupré a une longueur double du manchon extérieur. Ce dernier est assez large pour recevoir une quantité suffisante d'un mélange réfrigérant d'acétone et d'anhydride carbonique et refroidir à -80° , la moitié du tube central. C'est dans cette partie que l'on introduit, à l'abri de l'air et de l'humidité, le mélange d'arséniure de sodium et de sodium préparé précédemment. La portion supérieure du cylindre central porte un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre mis en communication avec un appareil à gaz ammoniac parfaitement desséché. A la partie inférieure se trouve soudé le tube de verre formant siphon et qui, dans ce cas, n'atteint que le tiers de la hauteur du tube. L'extrémité de ce siphon débouche dans un matras refroidi dans lequel on recueille la solution de sodammonium.

On commence par faire passer dans tout l'appareil le courant de gaz ammoniac et lorsque toute trace d'air est expulsée, on refroidit le digesteur et le matras récepteur. Le sodium se dissout et la belle solution bleue du métal ammonium s'écoule lentement. On arrête la liquéfaction dès que le liquide passe incolore. On interrompt alors la communication avec l'appareil producteur du gaz ammoniac et on laisse le tube renfermant l'arséniure reprendre la température ordinaire, puis on substitue au courant d'ammoniac un courant d'azote pur et sec.

Lorsque ce dernier gaz n'agit plus sur le tournesol rouge, on bouche l'appareil et l'on fait tomber le produit cristallisé qui s'y trouve dans un tube à essai que l'on scelle à la lampe. Nous avons employé l'azote pour éliminer les dernières traces de gaz ammoniac de préférence à l'hydrogène qui rendait le produit pyroborique.

L'arséniure de sodium obtenu se présente en petits cristaux fins brillants répondant à la formule AzNa^3 . Nous avons préparé de la même façon SbNa^3 , BiNa^3 et SnNa^4 . Ce procédé s'applique également à la préparation des composés correspondants du potassium et du lithium. Nous avons pu, en outre, isoler d'autres alliages cristallisés des métaux alcalins dont nous poursuivons l'étude.

En résumé, l'arsenic ou l'hydrogène arsénié gazeux ou liquéfié agissant sur les métaux alcalins ne fournissent pas d'arséniures purs et cristallisés.

L'hydrogène arsénié liquéfié ne dissout point les métaux alcalins, ni à -80° , ni à la température ordinaire sous sa propre pression ; il ne se forme donc pas, dans ces conditions, des métaux arséniums comparables aux métaux ammoniums. L'emploi d'un métal alcalin comme dissolvant de son arséniure et l'élimination de l'excès de métal au moyen de gaz ammoniac liquéfié constituent un excellent procédé de préparation des arséniures cristallisés. Cette méthode est d'un usage assez général et permet d'obtenir commodément des alliages définis et cristallisés des métaux alcalins.

(Travail fait au laboratoire des Hautes-Études de M. Moissan.)

N° 48. — Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote ; par M. A. VILLIERS et E. DUMESNIL.

On a souvent signalé l'inexactitude des dosages acidimétriques, lorsqu'on opère en présence des sels ammoniacaux ; l'erreur que l'on peut commettre, faible lorsqu'on emploie certains indicateurs, tels que le tournesol, peut, dans d'autres cas, par exemple avec la phthaléine du phénol, facilement atteindre 25 à 30 0/0. Parmi les matières colorantes qui ont été proposées, la fluorescéine nous paraît être une de celles qui sont le plus recommandables. Mais, même lorsque l'on a recours aux indicateurs qui donnent les résultats les moins inexacts, les virages manquent de netteté et les méthodes acidimétriques perdent une grande partie de la précision qu'elles présentent, en l'absence des sels ammoniacaux.

L'influence fâcheuse de ces derniers ne se fait pas seulement

sentir sur les essais acidimétriques; elle est encore une cause constante d'erreur dans le dosage de l'ammoniaque par les procédés de Schlœsing, et dans celui de l'azote par le procédé de Will et Warrentrapp, modifié par Péligot, ou par le procédé de Kjeldahl. Suivant les indicateurs employés, les résultats sont plus ou moins inexacts; en outre, l'erreur, loin d'être constante, est d'autant plus grande que la neutralisation partielle par l'ammoniaque de l'acide sulfurique titré est plus avancée.

Il est cependant inutile d'insister sur l'intérêt que présente cette question. Le dosage de l'ammoniaque est un de ceux que l'on a à effectuer le plus fréquemment; il en est de même de celui de l'azote, soit dans les recherches de laboratoire, soit dans les analyses agricoles et industrielles, dont dépendent souvent des intérêts considérables. Or, il est certain que, jusqu'ici, ces dosages n'ont pu être faits que d'une manière approximative.

Pour le dosage de l'azote, dans les cas où il est applicable, le procédé par transformation en ammoniaque devrait donner des résultats plus précis que le procédé en volume de Dumas; il est en réalité, souvent moins exact, et Péligot, s'il a rendu plus rapide le procédé de Will et Warrentrapp, en y remplaçant par un dosage volumétrique la pesée de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate, en a, en même temps, diminué l'exactitude, bien que le dosage de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate ne soit pas lui-même un des procédés par pesée les plus précis que l'on puisse employer.

Il est facile, par une modification très simple, de déterminer le poids de l'ammoniaque ou de l'azote avec une rigueur absolue. Il suffit de remplacer le dosage volumétrique de l'ammoniaque par un dosage par pesée, à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Bien que l'opération soit plus longue, et qu'elle exige une évaporation et une dessiccation, elle est, en réalité, d'une pratique plus simple encore qu'un dosage volumétrique, puisque, la dessiccation terminée, on n'a plus à faire qu'une pesée unique, et la longueur du dosage est largement compensée par la parfaite exactitude des résultats.

Supposons d'abord qu'il s'agisse de doser l'ammoniaque libre ou à l'état de sel: on la met en liberté, par distillation, en présence de la potasse ou de la soude, s'il n'y a pas de matières organiques azotées; si l'on se trouve en présence de ces dernières, on remplace l'alcali par la magnésie, ou l'on opère à froid, sous une cloche, avec un lait de chaux ou une solution de potasse ou de soude. On se sert des mêmes appareils et l'on procède de même que dans la méthode de Schlœsing; mais au lieu d'absorber l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique titré, on remplace celui-ci par

chlorhydrique dilué. Ce dernier peut être à un titre quelcon peut en faire varier le volume et la concentration, suivant les quantités d'ammoniaque qui peuvent être prévues par les mélanges à analyser; il suffit d'en employer un excès; c'est est considérable, il n'en résultera d'autre inconvénient de réduction de vapeurs acides, à la fin de l'évaporation.

usage de l'appareil de Schlœsing ou de Aubin et Alla; on dans le ballon la liqueur additionnée de soude en excès et de zinc. Le tube effilé qui termine le serpentin plonge dans le ballon de 200 à 250 cc. renfermant 15 à 20 cc. d'eau distillée, et de 2 ou 3 cc. d'acide chlorhydrique pur, quantité générale- sante, avec les proportions ordinaires d'un dosage. La quan- l'on doit distiller varie avec le volume du liquide et l'on ne se contenter de recueillir les 50 premiers centimètres cubes, l'indiquent quelques auteurs, car on s'exposerait à laisser le ballon distillatoire une partie de l'ammoniaque; il faut toujours, air distillé au moins le tiers du liquide, vérifier qu'en détachant le filé et en recueillant directement une ou deux gouttes à l'ex- lu serpentin, on n'obtient plus de coloration par le réactif de

acide contenant toute l'ammoniaque de la prise d'essai à l'état hydrate, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, ainsi ceux de lavage du petit ballon et du tube effilé, sont évaporés capsule de porcelaine dont on chauffe le fond avec un bec sans attendre l'ébullition et en évitant de chauffer latérale- orsqu'il ne reste plus que 20 à 25 cc. de liquide, on l'introduit le fiole conique, à fond plat, d'environ 100 cc., en y ajoutant la laquelle on a rincé soigneusement la capsule. L'emploi de niques pour la dessiccation empêche les pertes qui pourraient aire dans une capsule, par suite de la propriété que présentent ammoniaque de grimper sur les parois. On termine l'évapora- a dessiccation dans une étuve à 105°.

out de 20 heures, l'eau et l'acide chlorhydrique en excès sont ement volatilisés, sans que le chlorhydrate d'ammoniaque ait une perte par volatilisation ou dissociation; Ce n'est que vers e cette dissociation commencerait à se produire d'une manière . On pèse la fiole après refroidissement dans l'air sec. L'aug- on du poids, multipliée par 0,31775 ou par 0,26168, donne le e l'ammoniaque ou de l'azote correspondant (0^{gr},2352 et 0^{gr},3545 l'Cl pur et sec, soumis à la distillation avec de la soude, nous si donné 0,2352 et 0,3547; nous avons trouvé les mêmes poids avoir prolongé la dessiccation 72 heures).

loit vérifier, avec l'appareil distillatoire employé, qu'il ne se : aucun entraînement mécanique de soude. Avec un appareil

dont le tube de dégagement s'élevait verticalement de 0^m,30 au-dessus du ballon avant de se réunir au réfrigérant, nous avons eu des charges de 0^{gr},012 et 0^{gr},016 de chlorure de sodium. Cet inconvénient n'est pas à craindre, si l'on se sert d'un ballon à col incliné, comme quant avec un serpentín ascendant, comme celui des appareils Saling ou Aubin et Alla.

En second lieu, on doit vérifier que la soude employée ne donne à la distillation la plus petite quantité d'ammoniaque, comme les beaucoup d'échantillons de soude et de potasse du commerce ne sont pas comme pures. S'il en était ainsi, on soumettrait les lessives alcalines avant d'en faire usage, à une ébullition prolongée jusqu'à ce que le produit de la distillation ne colore plus le réactif de Nessler.

En troisième lieu, on doit s'assurer que l'acide chlorhydrique employé est volatilisable sans résidu.

S'il s'agit d'un dosage d'azote, par le procédé de Kjeldahl, on opérera de même sur le sulfate d'ammoniaque produit par l'action de l'acide sulfurique sur les matières azotées. Si l'on emploie le procédé par la chaux sodée, on recueillera directement l'ammoniaque dans le tube de Will et Warrentrapp contenant de l'acide chlorhydrique dilué.

Ce procédé permet, en outre, de constater et de doser avec certitude des traces d'azote, lorsque la proportion des matières azotées est assez faible pour que les résultats obtenus par la méthode acidimétrique soient de l'ordre des causes d'erreurs expérimentales, par exemple dans les recherches sur l'absorption de l'azote par les matières organiques. Il donne, en effet, l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate, et il est facile de constater directement une dose de 1/2 milligr. ou même de 1/4 de milligr. de chlorhydrate d'ammoniaque.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 49. — Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons obtenu jusqu'ici le fluor par électrolyse d'une solution fluorhydrique de fluorure de potassium dans un appareil en platine. Dès le début de nos recherches, nous avons indiqué que le platine des électrodes et de l'appareil était attaqué, qu'une certaine quantité de ce métal entraînait en solution et qu'à partir de ce moment l'électrolyse devenait plus régulière (1).

L'emploi du platine et l'usure des électrodes et du récipient qui était assez rapide rendaient donc cet appareil fort coûteux.

Pour étudier s'il était possible de remplacer le platine par un autre métal, nous avons disposé un échantillon de fils métalliques au fond de l'appareil à électrolyse et la préparation du fluor a été effectuée ainsi que nous en avons l'habitude. Nous avons remarqué que, des différents métaux employés dans ces expériences, le cuivre était celui qui s'attaquait le moins, à la condition toutefois que l'acide fut bien exempt d'eau. Ce fait répond bien, d'ailleurs, aux propriétés du fluorure de cuivre étudié par M. Poulenc (2).

Partant de ces expériences préliminaires, nous avons fait construire un tube en U, en cuivre, ayant à peu près la même forme que celle de notre électrolyseur en platine. Son volume était plus grand, il contenait environ 300 cc., et permettait facilement d'électrolyser 200 cc. d'acide fluorhydrique, rendu conducteur par 60 gr. de fluorhydrate de fluorure de potassium. La fermeture de l'appareil était la même, l'isolement se faisait encore au moyen de bouillons en fluorine, seulement la forme des électrodes était changée.

H. MOISSAN, Nouvelles recherches sur le fluor [*Ann. Chim. Phys.* (6), 41, p. 324].

(2) POULENC, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 41, p. 66.

Dans nos expériences précédentes nous nous étions servis de tubes cylindriques de platine dont l'extrémité avait la forme d'une massue; voulant avoir une surface plus grande, nous avons donné aux électrodes la forme de cylindres creux ouverts suivant une de leurs génératrices. Nous avons augmenté la surface pour avoir un rendement supérieur. Ces électrodes étaient toujours en platine nous n'avons pu, pour cette partie de l'appareil, employer du cuivre.

Dans des expériences faites avec des électrodes en cuivre, le métal entre en dissolution dès le début de l'électrolyse et il dépose bientôt, sur l'électrode positive, une couche de fluorure de cuivre, mauvaise conductrice, qui arrête le courant. Si le mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de potassium est privé d'eau, l'électrolyse se produira très bien avec des électrodes de platine dans un vase de cuivre. Ce dernier, dans ces conditions, ne se laisse pas attaquer, il est vraisemblable que le fluor qui se trouve bien en solution dans l'acide fluorhydrique, produit à la surface du cuivre une petite couche de ce fluorure isolant, insoluble dans l'acide fluorhydrique, dont nous avons parlé précédemment.

Le rendement de cet appareil a été établi en mesurant le volume d'hydrogène dégagé au pôle négatif dans un temps déterminé. Dans une série d'expériences préliminaires, nous nous sommes assurés que le volume d'oxygène, produit par l'action du fluor sur l'eau, répondait bien au volume d'hydrogène mis en liberté au pôle positif, si l'on tenait compte toutefois de la proportion d'oxygène formée.

Avec un courant de 50 volts et de 15 ampères, nous avons obtenu un rendement par heure de 5 litres environ, lorsque l'expérience dure six à dix minutes. En employant un courant de 20 ampères sous le même voltage le rendement peut s'élever jusqu'à huit litres mais, dans le second cas, l'expérience ne saurait durer longtemps car le liquide s'échauffe trop, et malgré un refroidissement énergique de -50° , le gaz fluor entraîne des vapeurs abondantes d'acide fluorhydrique.

Il est important aussi de ne pas trop abaisser la température sans quoi la combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de potassium se prend en masse. Ce nouvel appareil en cuivre a donné de très bons résultats dans des expériences qui ont duré plusieurs heures, il nous a permis d'aborder l'étude de quelques questions nouvelles dans lesquelles nous avons besoin d'un courant continu de fluor.

N° 50. — Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor; par M. Henri MOISSAN

Lorsque, dans une réaction, l'oxygène est mis en liberté à basse température, on peut remarquer que ce corps simple se polymérise avec la plus grande facilité et qu'il se forme de l'ozone. Nous citerons comme exemple l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum ou sur le permanganate de potassium. Il est vrai que si la réaction produit quelque dégagement de chaleur, l'ozone se détruit et nous n'en retrouvons plus que des traces. A cause même de l'instabilité de l'ozone, à la température ordinaire, sa destruction peut être totale.

L'action du fluor sur l'eau vient apporter une nouvelle preuve de cette facile polymérisation de l'oxygène à basse température.

Nous avons démontré, en 1891, que le fluor, en présence de l'eau, à la température ordinaire, décomposait ce liquide, avec formation d'acide fluorhydrique et d'ozone. Nous avons même fait remarquer qu'en laissant tomber quelques gouttes d'eau au milieu d'une atmosphère de fluor, l'ozone qui se produisait était assez concentré pour apparaître avec la belle couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis.

Nous avons répété ces expériences, au moyen d'un courant plus abondant de fluor préparé dans un appareil en cuivre. Nous avons pu ainsi faire passer un grand volume de fluor dans une petite quantité d'eau.

Le fluor est amené par un petit tube de platine, dans un barboteur à eau maintenu à la température constante de 0°. Il passe ensuite dans un ballon de Chancel à fond rond, tel que ceux qui sont utilisés pour prendre la densité des gaz.

Lorsque l'appareil de Chancel est rempli par déplacement d'oxygène ozonisé, on titre ce dernier au moyen d'une solution d'iodure de potassium, en présence d'un excès d'acide sulfurique, pour éviter la formation d'iodate. L'iode mis en liberté est enfin dosé par l'hyposulfite de sodium.

Pour introduire la solution d'iode dans le ballon, sans perdre d'ozone, on dispose sur la tubulure centrale un entonnoir effilé dans lequel on verse le liquide additionné d'acide sulfurique. On retroidit ensuite assez fortement le ballon au moyen d'acide carbonique et d'acétone. Le gaz se contracte et en ouvrant le robinet, le liquide pénètre dans l'intérieur.

La solution d'iodure de potassium dans l'acide sulfurique est

introduite ainsi en plusieurs fois, jusqu'au moment où le gaz colore plus l'iode de potassium. On reconnaît la fin de la réaction en portant le ballon à la température du laboratoire et en laissant passer, grâce au robinet, une bulle de gaz dans la solution d'iode qui se trouve dans l'entonnoir. Cette bulle ne doit produire aucune coloration. Après agitation, on débouche le ballon et l'iode libre dosé par l'hyposulfite.

Nous citerons comme exemple les expériences suivantes qui ont été conduites avec beaucoup de régularité :

Durée de l'expérience.	Ozone par litre.	
	En volume.	En poids.
1 ^{re} Cinq minutes.....	56.3 ^{cc}	0,1207 ^{gr}
2 ^e Dix minutes.....	90.7	0,1945
3 ^e Trente minutes.....	143.9	0,3085

En ramenant à 100 cc. nous avons,

1 ^{re} Cinq minutes, en volume.....	5.63 ^{cc}
2 ^e Dix minutes, en volume.....	9.07
3 ^e Trente minutes, en volume.....	14.39

D'après cette expérience, la teneur en ozone du gaz produisait, en volume, de 14,39 0/0. A partir de ce moment, la quantité d'ozone reste à peu près constante. Ainsi que ces chiffres l'indiquent, c'est une proportion assez élevée. En réalité, la concentration de l'ozone produit par le fluor au contact de l'eau est plus grande que celle qui est fournie par les analyses précédentes. En effet, le déplacement de l'air du ballon par l'ozone exige un temps assez long, pendant lequel l'ozone concentré se décompose.

D'autre part, l'influence de la vitesse du courant est très grande. Dans nos expériences cette vitesse était de 3 lit. à l'heure. Plus le courant de fluor sera rapide, en ayant bien soin toutefois de refroidir l'eau à la température de 0° et plus la concentration de l'ozone sera forte.

Il se fait ici un équilibre entre les deux réactions suivantes :

1° Formation d'ozone bleu par décomposition de l'eau par excès de fluor ;

2° Destruction de l'ozone par l'élévation de la température ambiante.

Dans plusieurs séries d'expériences, lorsque la vitesse du courant de fluor est inférieure à 2 lit. à l'heure, la teneur de l'oxygène en ozone variait de 10 à 12 0/0. Dans d'autres expériences où la

ne refroidissait pas l'ampoule qui contient l'eau à la température de 0°, la teneur en ozone était beaucoup moins élevée.

Cette formation si facile de l'ozone concentré par l'action du fluor sur l'eau, à la température de 0°, pourrait peut-être devenir le point de départ de quelques applications.

La préparation du fluor par voie électrolytique est encore délicate, mais elle n'est point coûteuse. De plus, l'ozone ainsi obtenu ne renferme pas trace de composés oxygénés de l'azote. Nous évitons dans cette formation de l'ozone toute réaction secondaire, et si cette nouvelle préparation devenait industrielle elle mettrait en évidence la grande activité chimique du fluor.

N° 51. — Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre; par M. Henri MOISSAN.

Depuis longtemps déjà différents expérimentateurs ont insisté sur l'action que peut exercer une impureté sur la mise en train d'une réaction. On a discuté pour savoir si tel corps qui se combine avec facilité à l'oxygène par exemple, ne deviendrait pas inerte, ou si sa température de réaction ne serait pas reculée, en l'absence de toute trace d'eau. Ces expériences touchent à des questions théoriques intéressantes; mais, à cause des difficultés qu'elles présentent, on comprend fort bien qu'elles aient été souvent contredites. Il nous suffira de rappeler, sur ce sujet, les travaux de Dubrunfaut et ceux de Dumas, ainsi que les expériences plus récentes sur le même sujet, de Dixon, de Shenstone, de Gautier et Charpy, de Brereton, Baker et de Gutmann.

D'autre part, nous rappellerons aussi que, dans ses études de thermochimie, M. Berthelot a insisté maintes fois sur le rôle important au point de vue de la combinaison que peut jouer une trace d'un composé intermédiaire qui se forme, se dédouble, puis se reproduit ainsi sans cesse, entraînant enfin l'union totale des deux corps mis en réaction.

Nous avons pensé que cette étude de l'influence d'une trace d'impureté dans les réactions pouvait être reprise au moyen du fluor, ce corps simple étant le plus actif de tous ceux que nous connaissons.

On sait que, dans des expériences déjà anciennes, Louyet avait indiqué que l'acide fluorhydrique sec n'attaquait pas le verre. On est servi quelquefois, pour constater l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique et les fluorures, de l'aspect que prenait le verre mis en contact de ce corps. Le verre était dépoli. Mais il peut arriver.

quand l'acide fluorhydrique réagit sur le verre dans des conditions de concentration déterminées, que le verre sorte de ce liquide avec un poli parfait, bien que, par la balance, on constate nettement une diminution de poids. Le phénomène est analogue au polissage de certains calcaires durs par l'action de l'acide chlorhydrique étendu.

Nous avons déjà fait remarquer que les expériences de Louyet comportaient une autre cause d'erreur. Ce savant avait desséché son acide fluorhydrique au moyen d'anhydride phosphorique, et il pensait ainsi obtenir des vapeurs d'acide fluorhydrique absolument privées d'eau. Or, l'anhydride fluorhydrique réagit à la température ordinaire sur l'anhydride phosphorique pour donner naissance au gaz que nous avons découvert en 1886, l'oxyfluorure de phosphore PF^3O . Ce gaz sec n'attaque pas le verre.

Nous rappellerons aussi que Gore estime que le verre n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique absolument sec.

Action de l'acide fluorhydrique sur le verre. — Pour étudier l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre, nous avons décomposé d'abord ses fluorures parfaitement privés d'eau, par l'acide sulfurique monohydraté bouilli dans un tube de verre retourné sur du mercure bien sec. Dans ces conditions, il se produit rapidement de l'acide fluorhydrique qui reste gazeux pour peu que la température soit supérieure à $+20^\circ$, et le verre est de suite attaqué. Mais on peut objecter à ces expériences que l'acide sulfurique monohydraté contient de l'eau et que l'acide sulfurique formé n'est pas absolument sec. Si l'on remplace l'acide sulfurique monohydraté par l'acide de Nordhausen, riche en anhydride, on voit se dégager un corps gazeux qui ne tarde pas à se condenser dans l'excès de liquide acide et qui est formé en grande partie d'acide fluosulfonique que MM. Thorpe et Kirnan ont étudié.

Dans cette dernière expérience, le verre est encore attaqué.

Pour éviter les objections dues à l'emploi de l'acide sulfurique, qui dissout l'acide fluorhydrique, nous avons fait réagir l'anhydride fluorhydrique sur le verre absolument sec.

L'expérience était disposée de la façon suivante : une nacelle de platine, remplie de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu dans un courant de gaz sec, était introduite encore chaude et à l'abri de l'humidité de l'air dans un tube de platine parfaitement desséché. Ce tube de platine était fermé par des ajutages à vis de même métal. Il était traversé par un courant de gaz acide carbonique pur, séché par de la ponce phosphorique et de la tournure brillante de sodium. Il n'entrait pas naturellement dans tout l'appareil de liège

en de caoutchouc. Les joints étaient formés de tubes à frottement doux, recouverts de paraffine, corps qui n'est pas altéré par l'acide fluorhydrique.

L'extrémité de l'ajutage de platine, qui était disposé après la nacelle renfermant le fluorure, venait déboucher dans un tube de verre recourbé en forme d'U et qui avait été, au préalable, séché avec le plus grand soin. L'autre branche du tube en U laissait passer un tube abducteur dont l'extrémité trempait dans du mercure recouvert d'acide sulfurique. Cette expérience étant ainsi préparée, on laissait passer le courant d'acide carbonique absolument sec, pendant deux heures à la température ordinaire. On interceptait ensuite le courant de gaz et l'on chauffait lentement la nacelle contenant le fluorhydrate de fluorure. De l'acide fluorhydrique gazeux se produisait aussitôt en abondance et dès qu'il arrivait au contact du verre, ce dernier était d'abord dépoli, puis rapidement corrodé.

Après une expérience de quinze minutes, le tube avait perdu de son poids 0^{gr},332.

Cette expérience, répétée trois fois, nous a toujours donné les mêmes résultats.

Il est à remarquer que l'attaque du verre ne se produit que sur une longueur de quelques centimètres à partir de l'extrémité mise en contact avec l'acide fluorhydrique. Dans le reste de l'appareil, le fluorure de silicium qui a pris naissance n'agit plus sur le verre.

Nous avons repris cette étude de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre sous une autre forme. Nous avons retourné sur le mercure une éprouvette en verre mince de 100 cc. de capacité environ. Dans cette éprouvette était disposée une petite spirale de platine qui était mise en communication avec les conducteurs d'un accumulateur. Au milieu de la spirale de platine et entouré d'une feuille de même métal, se trouvait disposé un petit cylindre de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu. Ce dernier avait été placé dans l'appareil lorsqu'on venait de le fondre, et qu'il était encore chaud. L'éprouvette et les tubes recourbés, en verre, qui laissent passer les fils conducteurs, avaient été séchés au préalable à l'étuve à + 150°. Le mercure, sur lequel l'éprouvette était retournée, avait été privé d'humidité avec soin, et il était disposé dans une capsule de porcelaine placée sur un fourneau à gaz. On portait ensuite cette capsule et le mercure qu'elle contenait à la température de + 200° pendant 5 heures, et, durant ce temps, ce dit appareil était desséché par un courant d'azote desséché au

moyen d'anhydride phosphorique et de tournure de sodium brillante.

Après cette dessiccation, on laissait l'appareil reprendre la température du laboratoire, puis on arrêtait le passage de l'azote. Dans ces conditions, on avait une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium sec (1), au milieu d'une atmosphère d'azote contenue dans un vase de verre fermé par du mercure.

On faisait alors passer le courant électrique, pendant un instant très court, dans la spirale de platine qui était de suite portée au rouge. Une petite quantité de gaz acide fluorhydrique se dégagait, et, bien que l'expérience n'eût duré que quelques secondes, bien que la paroi de l'éprouvette n'eût pas eu le temps de s'échauffer, la surface intérieure du verre était de suite dépolie.

L'expérience a été répétée une seconde fois, la quantité d'acide fluorhydrique mise en liberté a été très faible, et cependant l'attaque du verre s'est encore produite.

Cette même expérience a été répétée sous une autre forme.

Nous avons démontré précédemment, que les trois fluorures phosphore, qui sont gazeux, n'attaquaient pas le verre lorsqu'ils étaient bien privés d'humidité. De plus, nous avons établi que le mélange d'hydrogène et de trifluorure ou de pentafluorure, traversé par des étincelles d'induction, produisait des vapeurs de phosphore et d'acide fluorhydrique.

En répétant ces expériences, nous avons pu établir à nouveau que l'acide fluorhydrique gazeux qui se produisait dans ces conditions attaquait le verre à la température ordinaire.

Action du fluor sur le verre. — Nous devons rappeler tout d'abord, que le fluor liquide, obtenu vers -187° par M. Dewar, l'auteur de ce mémoire, n'agissait pas sur le verre à cette basse température. Mais, dans toutes les expériences sur le fluor gazeux que nous avons décrites jusqu'ici, ce gaz attaquait le verre. Nous rappellerons que ce fluor était préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique. Par suite de l'action secondaire du métal alcalin mis en liberté au pôle négatif, l'hydrogène se dégagait à ce pôle, tandis qu'au pôle positif recueillait du fluor. Ce corps simple était purifié des vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées, par son passage dans un petit serpent

(1) Nous rappelons que le fluorhydrate de fluorure de potassium est composé beaucoup moins hygroscopique que le fluorure de potassium.

de cuivre, maintenu à -23° , enfin par son contact avec du fluorure de sodium bien sec.

Le fluor préparé ainsi ne fumait plus à l'air, mais comme nous le faisons remarquer plus haut il attaquait toujours le verre.

Après avoir varié l'expérience que nous avons décrite précédemment et nous être assuré qu'une très petite quantité d'acide fluorhydrique répandue dans un gaz inerte suffisait pour dépolir le verre, nous avons cherché à retenir avec plus de soin les dernières traces d'acide fluorhydrique et pour cela nous nous sommes adressé à un procédé physique.

L'acide fluorhydrique bout à $+19^{\circ},5$ (Moissan); il se solidifie d'après Wroblezky à la température de -92° . Nous avons pensé que, étant donné le point de liquéfaction du fluor et celui de l'acide fluorhydrique, il nous serait facile de débarrasser le gaz fluor des dernières traces d'acide en portant le mélange gazeux à une température voisine de -187° . Le fluor, préparé dans un appareil en cuivre, et purifié ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, passait ensuite dans un petit tube de verre plongé dans l'air liquide. L'extrémité de ce tube en U était terminée par une série d'ampoules séparées les unes des autres par des parties étranglées.

L'extrémité du tube à ampoules était mise en communication avec une atmosphère d'air absolument desséché. On produit un dégagement de gaz fluor et bientôt tout l'air de l'appareil est chassé par déplacement. Le tube de verre s'emplit de gaz fluor et l'on scelle les ampoules dans la partie étranglée au moyen de la flamme du chalumeau. Le fluor réagissant sur le verre sec dans la partie étranglée même chaude ne peut pas produire la moindre trace d'acide fluorhydrique puisqu'il n'y a pas d'hydrogène en présence.

Après l'expérience, on reconnaît que le verre n'a pas été dépoli. Le verre d'une série d'ampoules ainsi préparées avait après deux semaines, conservé le brillant du premier jour.

Une de ces ampoules est-elle portée sur la cuve à mercure, on voit, en brisant la pointe, que le mercure monte dans le tube de verre d'une petite quantité, qu'il se forme à la surface du métal, une petite couche de fluorure. Puis l'attaque s'arrête. Nous avons pu conserver ainsi, pendant plusieurs jours, du fluor pur dans des appareils de verre, sur la cuve à mercure, à la condition de ne pas rompre la pellicule de fluorure métallique. Si l'on agite le tube, cette mince couche de fluorure de mercure se brise, et l'absorption se produit avec facilité. L'ampoule s'emplit alors complètement de mercure, et, si ce métal est bien privé d'humidité le verre reste inattaqué.

Nous avons cherché ensuite à reconnaître si ces expériences ne pouvaient pas réussir en refroidissant le fluor, tel qu'il sort de l'appareil, à une température beaucoup moins basse que celle fournie par l'air liquide. Nous avons condensé les vapeurs d'acide fluorhydrique, entraînées, au moyen d'un mélange d'acide carbonique et d'acétone qui donne avec facilité — 85° et qui nous a permis, dans une dernière série d'expériences, d'atteindre — 95°.

Nous avons pu alors préparer, au moyen du verre sec, un certain nombre de ces ampoules, et nous avons reconnu que le fluor, qui paraissait bien exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique, n'attaquait à la température ordinaire ni le cristal, ni le verre blanc, ni le verre vert, ni le verre de Bohême. Bien plus, des ampoules de ces différents verres, remplies de fluor et maintenues deux heures à une température de 100° dans l'eau bouillante n'ont pas été attaquées. Il va de soi que ces expériences ne réussissent qu'avec des verres absolument propres et secs.

La plus petite trace de matière organique adhérente au verre étant brûlée par le fluor à la température ordinaire et fournissant de l'acide fluorhydrique, ce dernier intervient plus ou moins rapidement et l'attaque se produit.

Je considère cette dernière expérience comme importante, car elle démontre bien l'action exercée sur le verre par une très petite quantité d'acide fluorhydrique, noyée dans un grand excès de gaz fluor. Si l'une de nos ampoules de verre, remplies de fluor, contient une impureté organique imperceptible adhérente à la paroi, on ne voit aucune attaque se produire tout d'abord. Mais, plusieurs jours après, la surface du verre devient irisée, puis un léger voile se forme autour du point où se trouvait la matière organique, et, finalement, tout l'intérieur de l'ampoule ne tarde pas à se dépolir.

Après un certain temps, deux à trois semaines, on remarque cependant une différence bien nette entre les ampoules qui ont été préparées avec du fluor refroidi à — 95° ou refroidi au moyen d'air liquide. Tandis que, dans le cas de l'air liquide, si la température a été voisine de — 180°, le verre des ampoules reste tout à fait transparent, au contraire, si le fluor n'a été porté qu'à la température de — 95° le verre s'irise d'abord puis s'attaque ensuite très lentement.

Trois à quatre mois plus tard, la surface externe de l'ampoule présente un léger dépoli qui augmente avec le temps. Ces expériences sont décisives et démontrent bien l'influence d'une trace d'impureté sur la marche d'une réaction.

Nous pouvons employer ici le mot de trace dont les chimistes

ent parfois, car la quantité de vapeurs d'acide fluorhydrique dans un volume de fluor de 10 cc. correspond à la différence de densité de l'acide fluorhydrique solide entre -95° et -180° . Il est certainement pas appréciable à la balance. Quelque faible que se soit cette quantité, elle est cependant suffisante pour produire la corrosion du verre dont la surface est absolument dépouillée de toute matière organique.

Pour démontrer que l'attaque du verre se produit grâce à la présence de l'acide fluorhydrique, nous avons encore fait l'expérience suivante.

Nous avons du fluor placé dans un tube de verre sur le mercure depuis trois jours et le verre avait conservé sa transparence. Nous avons alors fait passer dans ce tube un petit fragment de chlorure de potassium fondu, corps très hygroscopique qui avait, pendant une demi-minute de contact avec l'air atmosphérique, absorbé une très petite quantité d'humidité. Dès que ce fluorure eut pénétré dans l'atmosphère gazeuse de fluor, on vit, en quelques instants, le tube se couvrir lentement à sa partie inférieure et cette irisation ne tarda pas à s'élever dans tout le tube.

Nous avons signalé plus haut l'emploi du verre dont la surface est dépouillée complètement de matières organiques. Nous citerons que, pour débarrasser ainsi nos ampoules de verre de toute trace de matière organique, nous avons liquéfié le fluor dans un petit serpentín de verre, puis, en laissant ce serpentín reprendre sa température plus élevée, nous avons balayé tout le tube à l'aide du gaz fluor, qui ne laisse subsister aucune matière organique puisqu'il les détruit à la température ordinaire. L'excès de fluor entraîne l'acide fluorhydrique formé.

Les ampoules sont ensuite scellées par un très petit dard de bismuth et le verre reste absolument transparent.

Que devient ensuite le fluor dans cette enveloppe de verre ?

Si l'on ouvre une de ces ampoules sur la cuve à mercure après quatre à cinq jours, on peut constater qu'elle est encore remplie de fluor. Ce dernier gaz est en effet entièrement absorbé par le mercure après agitation et il ne reste qu'un onguet de gaz étranger.

Mais l'expérience fournit des résultats différents si l'on étudie une ampoule après un temps plus long, par exemple soixante jours.

On remarque alors que tout le gaz contenu dans l'ampoule ne se dissout plus par le mercure. Nous citerons comme exemple l'expérience suivante : une ampoule de verre ordinaire à base de soude, a été remplie de fluor bien privé d'acide fluorhydrique le 10 novembre 1899, elle est ouverte le 23 janvier 1900. L'expérience

a donc duré soixante-huit jours, et l'ampoule avait été abandonnée à la température du laboratoire. A la fin de janvier 1900, la surface intérieure était très légèrement irisée. Pour reconnaître cette iridescence, il fallait regarder sous une certaine incidence. L'ampoule pesée pleine de fluor, puis on entame la pointe par un trait de lime, on casse cette pointe sous le mercure sec et on remarque que le volume a diminué. On agite ensuite pour absorber le fluor et on recueille le gaz restant. L'ampoule est ensuite pesée pleine de mercure pour en déterminer le volume intérieur.

Le gaz non absorbé par le mercure est mesuré et analysé. On décompose par l'eau le fluorure de silicium, on traite ensuite par le pyrogallate de potassium pour absorber l'oxygène; enfin il reste un résidu non absorbable. Les différents volumes, ramenés à 0° et à 760°, nous ont donné les chiffres suivants :

Fluor restant.....	4.76
Fluorure de silicium.....	0.16
Oxygène.....	3.32
Gaz non absorbable.....	0.33
	8.57

Il ressort donc de cette expérience que le fluor à la température ordinaire attaque lentement le verre et que ce gaz est remplacé par un volume plus petit d'oxygène. Cette attaque se fait sans que le verre paraisse sensiblement dépoli. Mais une fois que le tube est au contact de l'air humide il perd sa transparence. Il est vraisemblable qu'il se forme dans cette attaque du verre un oxyde silicate analogue aux composés de Marignac.

Nous remarquons ici que la quantité de fluorure de silicium formée est très faible. Nous devons attribuer sa formation à l'élévation de température nécessaire pour souder les extrémités de l'ampoule.

Si l'ampoule de verre remplie de fluor contient à sa surface interne quelque trace de matière organique, il se produit une petite quantité d'acide fluorhydrique et l'attaque se produit lentement, comme nous l'avons fait remarquer précédemment. Cette attaque est visible, car le verre se dépolit peu à peu.

Après cinquante jours, une semblable ampoule contenait :

Fluor restant.....	2.29
Oxygène.....	3.87
Fluorure de silicium.....	1.31
Gaz non absorbable.....	0.11

D'après ces analyses, le fluor bien exempt d'acide fluorhydrique

l'attaque le verre qu'avec une grande lenteur et, dans ce cas, le fluor déplace lentement l'oxygène du silicate double.

De plus ces expériences, en nous permettant de manier le fluor pur sur la cuve à mercure dans des appareils en verre, nous ont amené à donner une forme nouvelle à la combustion du soufre, de l'iode, du brome, du silicium et du carbone. Les corps gazeux qui se produisent dans ces réactions peuvent dès lors être étudiés avec plus de facilité et l'on peut se rendre compte de suite des variations de volumes.

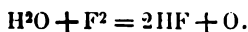
Nous ajouterons que cette propriété inattendue du fluor nous permet, en ce moment, de poursuivre de nouvelles recherches sur les fluorures de métalloïdes, recherches qui seront publiées plus tard.

**N° 52. — Composition en volumes de l'acide fluorhydrique ;
par M. Henri MOISSAN.**

Dans une première série d'expériences nous avons essayé de faire réagir directement un volume déterminé de fluor sur un volume connu d'hydrogène.

Nous avons démontré précédemment que ces deux corps simples gazeux se combinent à l'obscurité sans qu'il soit besoin de l'intervention d'aucune énergie étrangère. D'autre part, en collaboration avec M. Berthelot (1), nous avons établi que la formation de l'acide fluorhydrique, en partant des éléments, se produisait avec un dégagement de 38^{cal},6. Ce chiffre démontre avec quelle énergie la combinaison a lieu ; il fait comprendre pourquoi nos premiers essais n'ont pu nous mener à une méthode exacte ; la réaction était trop violente.

Nous avons employé alors une méthode détournée qui consiste à faire agir un volume connu de fluor sur l'eau, et à mesurer le volume de l'oxygène produit



Nous avons montré précédemment que l'oxygène qui se forme dans cette réaction était fortement ozonisé.

Voici comment l'expérience était disposée :

Le fluor était obtenu dans l'appareil à électrolyse en cuivre que nous avons décrit précédemment. Lorsque le dégagement gazeux avait déjà duré deux heures, de telle sorte que la préparation

(1) BERTHELOT et MOISSAN, Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 23, p. 570].

électrolytique était devenue bien régulière, on recueillait, dans des tubes gradués placés sur un cristalliseur rempli d'eau, le gaz qui se dégageait à chaque pôle. On décomposait ensuite l'ozone produit en chauffant l'éprouvette de verre de façon à le ramener à l'état d'oxygène, et l'on reconnaissait alors que les volumes des deux gaz était à peu de chose près, dans le rapport de 1 à 2. Nous indiquerons les chiffres suivants fournis par quelques-unes de nos expériences.

Volume du gaz recueilli dans le même temps :

Oxygène.....	21.45 ^{cc}	21.25 ^{cc}	26.10 ^{cc}
Hydrogène.....	43.50	49.20	52.80

La concordance entre les volumes d'hydrogène produits au pôle négatif et les volumes d'oxygène dégagés au pôle positif, par suite de la réaction secondaire du fluor sur l'eau, nous indique déjà que la composition en volumes de l'acide fluorhydrique, contenu dans l'électrolyseur en cuivre, correspondait bien à des volumes égaux d'hydrogène et de fluor.

Dans une deuxième série d'expérience, la question a été étudiée d'une façon plus complète. Pour cela, notre appareil à électrolyse était disposé de façon à permettre de recueillir sur l'eau, l'hydrogène qui se produisait au pôle négatif. Le fluor du pôle positif passait dans un petit barboteur en verre enduit intérieurement de paraffine et contenant de l'eau à la température du laboratoire. A la suite de ce barboteur, se trouvait un tube de verre horizontal dont une partie était chauffée avec un bec de gaz vers 500° de façon à détruire l'ozone formé. Enfin le gaz était recueilli dans un tube gradué rempli d'eau. Le petit barboteur et le tube horizontal avaient été au préalable remplis d'azote pur.

Lorsque l'appareil était ainsi disposé on faisait passer le courant dans l'électrolyseur en cuivre et l'on recueillait au pôle négatif de l'hydrogène et au pôle positif un mélange d'azote et d'oxygène, ce dernier gaz, provenant de la décomposition de l'eau par le fluor.

A un moment donné le courant électrique était arrêté et l'on balayait le fluor restant dans le barboteur au moyen d'un courant d'azote.

Le gaz recueilli au pôle positif était mesuré, puis analysé par le pyrogallate de potassium. On déduisait de cette analyse le volume exact d'oxygène produit; voici les résultats de deux expériences :

Volume de l'hydrogène.....	49.0 ^{cc}	45.5 ^{cc}
Volume de l'oxygène.....	24.6	23.7

D'après ces chiffres, le volume de l'oxygène est la moitié du volume de l'hydrogène, exactement dans le premier cas et d'une façon très approchée dans le second. Par conséquent, l'acide fluorhydrique gazeux est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous avons songé alors à vérifier ce résultat en titrant l'acide fluorhydrique qui s'était formé dans la décomposition de l'eau par le fluor; mais les chiffres trouvés ont toujours été un peu faibles et nous avons pensé, pour utiliser ce procédé de purification, à donner une autre forme à l'expérience.

Nous avons indiqué, dans une note précédente, que le fluor, débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il peut contenir par un abaissement de température de -180° , n'avait pas d'action sur le verre sec; de plus, ce fluor, placé sur la cuve à mercure, forme à la surface du métal une couche de fluorure, qui, si elle n'est pas brisée, limite l'action chimique de ce gaz. On peut donc, dans ces conditions, avoir un volume déterminé de fluor dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure. Si l'on place ensuite, avec précaution, ce tube dans un petit cristalliseur rempli d'eau, le mercure tombe au fond du cristalliseur; il se produit de suite de l'acide fluorhydrique qui entre en solution dans l'eau et il reste dans le tube de verre de l'oxygène ozonisé. On lit le volume de ce gaz; puis, dans une expérience comparative faite en même temps et dans les mêmes conditions, on titre l'ozone; enfin on dose très exactement l'acide fluorhydrique qui est entré en solution dans l'eau.

La quantité d'acide fluorhydrique trouvée vérifie dès lors, le volume d'oxygène recueilli dans nos expériences pour lesquelles l'oxygène renfermait 10 0/0 d'ozone.

Les chiffres obtenus dans cette nouvelle série d'expériences sont résumés dans le tableau suivant :

Volume du fluor mesuré.....	12.5 ^{cc}	11.7 ^{cc}	20.8 ^{cc}
Volume d'oxygène, trouvé.....	6.40	7.24	10.70
— théorie.....	6.25	7.35	10.40
Volume d'acide fluorhydrique, trouvé.....	24.49	30.02	39.60
— ——— théorie.....	25.00	29.40	41.60

De l'ensemble de nos expériences nous pouvons donc conclure que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous rappellerons maintenant que M. Mallet (1), professeur l'Université de Virginie, a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique à $+30^{\circ}$ et qu'il a trouvé, par rapport à l'hydrogène, la valeur 19,66.

Quelques années plus tard, MM. Thorpe et Hambley (2) ont repris cette détermination et à $+32^{\circ}$, ils regardent cette densité comme égale à 19,87. Ces chiffres correspondraient à H^2F^2 . Mais jusqu'à la température de $+88^{\circ},1$ cette densité diminue et d'après MM. Thorpe et Hambley elle devient égale à 10,29 pour cette température.

En résumé, la densité gazeuse de l'acide fluorhydrique varie très rapidement avec la température aux environs de son point d'ébullition. On sait qu'il en est de même pour l'acide acétique, le peroxyde d'azote, et d'autres composés.

C'est donc à partir de $88^{\circ},1$ que l'acide fluorhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique, sous le rapport de la composition en volumes.

Il est facile de voir en effet, qu'avec cette valeur, et en tenant compte de la densité du fluor ainsi que du rapport des volumes de l'hydrogène et du fluor que nous avons déterminés, le volume de l'acide fluorhydrique est égal à la somme des volumes de l'oxygène et du fluor qu'il renferme.

En désignant par x le volume de l'acide fluorhydrique gazeux par V les volumes égaux de l'hydrogène et du fluor qu'il contient on aura

$$V \times 0,0695 + V \times 1,266 = x \times 20,58 \times 0,0695,$$

d'où l'on déduit

$$x = V \times \frac{1,3355}{0,7151},$$

ou très sensiblement

$$x = 2V.$$

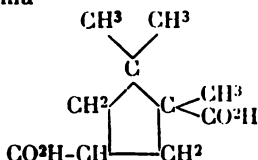
En résumé un volume de fluor, s'unit à un volume d'hydrogène pour donner un volume double d'acide fluorhydrique.

(1) MALLET, Sur le poids moléculaire de l'acide fluorhydrique (*Am. chem Journ.*, 1881, t. 3, p. 189).

(2) THORPE et HAMBLEY, Densité de vapeur de l'acide fluorhydrique (*Chem Soc.*, 1888, t. 53, p. 165; 1889, t. 54, p. 163)

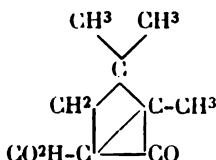
N° 53. — Sur la constitution de l'acide isolauronique ;
par **M. G. BLANC.**

Dans ma dernière communication sur ce sujet (1) j'ai clairement démontré que le schéma



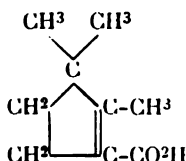
qui, d'après M. W. H. Perkin jun. doit être considéré comme la « correcte expression de la constitution de l'acide camphorique » (2) était absolument inadmissible, et que les expériences aussi bien que le raisonnement sur lesquels il était basé étaient entachés des plus graves erreurs.

En particulier l'argument principal invoqué par M. Perkin était que l'acide isolauronique (produit de l'oxydation manganique de l'acide isolauronique) devait être représenté par le schéma :



On se souvient comment j'ai fait voir qu'en réalité cet acide isolauronique doit posséder une constitution tout à fait différente.

Il est maintenant hors de doute que l'acide isolauronique doit avoir la constitution suivante (3) :

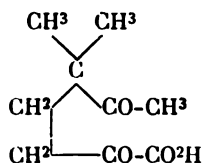


(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 830.

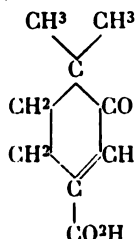
(2) *Chem. Soc.*, t. 73, p. 798.

(3) Cette formule de constitution, que j'ai depuis deux ans considérée comme **absolument certaine**, vient de recevoir une nouvelle preuve de son exactitude. En condensant l'éther γ -bromo-isocaproïque avec l'éther méthylmalonique sodé, *SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XXIII, 1900. — Mémoires.*

L'oxydation d'un tel acide par le permanganate de potassium donne le composé intermédiaire

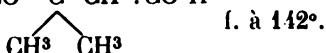


acide δ cétonique qui ferme immédiatement sa chaîne en solution alcaline pour donner



Telle est la constitution de l'acide isolauronique que j'ai adoptée dans mon dernier mémoire. J'ai montré qu'elle répondait parfaitement aux faits, parce que :

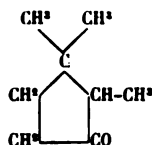
1° L'oxydation manganique donne des quantités sensiblement équivalentes d'acide oxalique $(\text{CO}^2\text{H})^2$ et d'acide diméthylsuccinique $\text{CO}^2\text{-C-CH}^3\text{-CO}^2\text{H}$



f. à 142°.

2° La réduction par l'amalgame de sodium donne un acide cétonique saturé, l'acide dihydroisalauronique f. à 89° qui, soumis à une réduction plus avancée par le sodium et l'alcool fournit un

M. Noyes (*D. ch. G.*, t. 33, p. 55) a obtenu l'éther de l'acide tricarboné correspondant à l'acide 2.3.3-triméthyladipique. Le sel de calcium de cet acide triméthyladipique, soumis à la distillation sèche, fournit la cétone



qui est identique avec celle qu'on obtient en oxydant l'acide α -oxydihydroisalauronique par le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique (*D. ch. G.*, t. 32, p. 2391).

acide alcool γ , l'acide tétrahydroisolauronique f. à 143° . Ce dernier, traité par les acides étendus, se transforme aisément en une lactone l'isolauronolide f. à $53-54^\circ$.

Le présent travail a pour but de démontrer directement la constitution de l'acide isolauronique en donnant ainsi une nouvelle preuve de l'exactitude du raisonnement précédemment suivi.

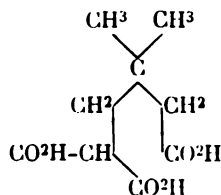
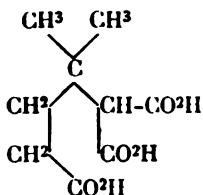
Lorsqu'on réduit l'acide isolauronique $C^9H^{12}O^3$ par l'amalgame de sodium, on obtient, ainsi qu'il a été dit, un acide $C^9H^{14}O^3$ qui est un acide cétonique saturé. Cet acide dihydroisolauronique, soumis à l'oxydation par l'acide nitrique, fournit presque quantitativement

l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique $CO^2H-C-CH^3-CH^3-CO^2H$, f. à 85° .



C'est un résultat intéressant, mais insuffisant. Si l'on prend comme oxydant l'hypobromite de soude, on obtient, dans certaines conditions, un acide $C^9H^{14}O^6$ qui fond à 167° en perdant de l'acide carbonique. Le nouvel acide possède la formule $C^8H^{14}O^4$ et fond à 87° . Ses propriétés physiques et son point de fusion me faisaient pressentir que je devais me trouver en présence d'un acide diméthyladipique. Grâce à l'obligeance de M. R. Schmidt que je suis heureux de remercier ici, j'ai pu identifier l'acide $C^8H^{14}O^4$ avec l'acide diméthyladipique provenant de l'oxydation de la β -ionone (1). Sans discuter aucunement si l'oxydation de la β -ionone fournit réellement l'acide $\alpha\alpha$ - ou l'acide $\beta\beta$ -diméthyladipique, le raisonnement suivant montre que l'acide provenant de l'acide isolauronique est bien l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique.

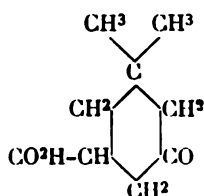
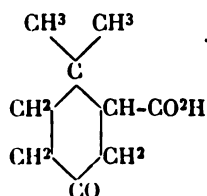
Nous avons vu que cet acide prenait naissance par la décomposition de l'acide $C^9H^{14}O^6$ qui possède deux carboxyles en position malonique. Si l'acide $C^8H^{14}O^4$ est l'acide $\beta\beta$ -diméthyladipique, l'acide tricarboné correspondant peut avoir les structures



et, si on se souvient que l'acide dihydroisolauronique est un acide

(1) F. TIEMANN, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 837.

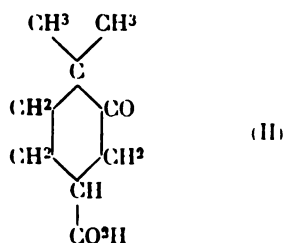
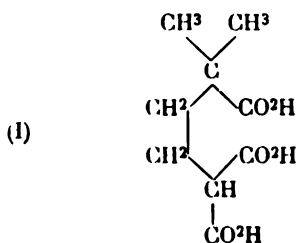
γ -cétonique, on aura pour ce dernier ac. les schémas correspondants :



Or dans l'acide isolauronique le carboxyle est en position 1.4 par rapport au groupe $\text{C}(\text{CH}^3)_2$. Comme l'acide isolauronique doit obligatoirement posséder le même carboxyle que l'acide isolauronique (puisque ces deux acides sont tous deux en C^9) il s'ensuit que, après l'oxydation manganique de ce dernier, le carboxyle devra avoir conservé la même position c'est-à-dire se trouver en 1.4 par rapport au groupe $\text{C}(\text{CH}^3)_2$.

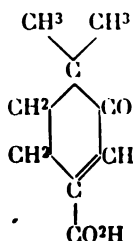
Or ni l'un ni l'autre des deux schémas ci-dessus ne satisfont à cette condition. Donc l'acide $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ ne peut être l'acide $\beta\beta$ -diméthyladipique.

Supposons maintenant que c'est l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique. Dans cette hypothèse l'acide tricarboné et l'acide dihydroisolauronique seront représentés par les schémas

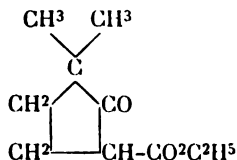


Le schéma (II) satisfait à la condition que le carboxyle est en position 1-4 par rapport au groupe $\text{C}(\text{CH}^3)_2$.

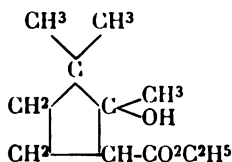
On en déduit en même temps : 1° que l'acide $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ est bien réellement l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique ; 2° que la constitution de l'acide dihydroisolauronique est représentée par le schéma II. Par suite, l'acide isolauronique lui-même, acide $\alpha\beta$ non saturé sera :



Nous retrouvons donc, par un raisonnement différent, la formule précédemment donnée. La formation d'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique dans l'oxydation de l'acide dihydroislauronique prouve clairement que ce dernier acide possède une chaîne hexagonale. C'est une preuve de cette curieuse fermeture de l'acide δ -cétonique formé tout d'abord par l'oxydation de l'acide islauronolique par le permanganate en liqueur alcaline. Quant à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique lui-même, il présente un intérêt tout particulier. C'est la première fois qu'on l'obtient à partir des dérivés du camphre. J'ai eu un moment l'intention d'en préparer une quantité importante dans le but d'obtenir, par la fermeture de l'éther diéthylique au moyen de la réaction de Dieckmann le diméthylcyclopentanone carbonate d'éthyle :



L'action du zinc méthyle sur ce composé conduirait à



Ce dernier n'est autre que l'éther β -oxyislauronolique qui perdrait spontanément une molécule d'eau en donnant l'éther islauronolique lui-même. L'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique étant un produit de synthèse (puisque l'ionone peut être obtenue synthétiquement) la synthèse même de l'acide islauronolique aurait été ainsi réalisée. Le travail de M. Noyes (loc. cit.) est venu ôter la majeure partie de l'intérêt que cette recherche aurait pu avoir. Aussi n'a-t-elle pas été entreprise.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide dihydroislauronique $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3$. — Cet acide peut être préparé en réduisant l'acide islauronique (1). J'ai également trouvé qu'on peut l'obtenir en réduisant de la même façon l'oxime islauronique que fournit abondamment le traitement des résidus de

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 845.

préparation de cet acide (loc. cit.). Dans ce cas le rendement n'est pas tout à fait quantitatif.

Oxydation de l'acide dihydroisolauronique par l'acide nitrique.

CO²H - C - CH³ - CH² - CO²H
 Acide α-diméthylglutarique CH³ CH³ . — On

chauffe au B.-M. 3^{gr},5 d'acide dihydroisolauronique avec un mélange formé de 20 cc. d'acide azotique (D = 1,36) et 5 cc. d'eau. Au bout de quelques minutes, il se déclare une réaction violente avec dégagement de vapeurs nitreuses. On évapore ensuite le tout à sec au B.-M. pour chasser tout l'acide nitrique. Le résidu cristallise totalement par le refroidissement. On le fait cristalliser dans le benzène dans lequel il est modérément soluble.

On obtient ainsi un acide fusible à 84-85° possédant la formule C⁷H¹²O⁴. Trouvé : C, 52.31 ; H, 7.44 — calculé pour C⁷H¹²O⁴ : C, 52,50 ; H, 7,50.

L'analyse du sel d'argent a donné les résultats suivants : trouvé : Ag, 57,78 — calculé pour C⁷H¹⁰O⁴Ag² : Ag, 57,75.

Cet acide est très soluble dans l'eau. Traité par le chlorure d'acétyle, il donne un anhydride qui, traité lui-même par l'aniline en solution benzénique, donne un acide phénylamidé f. à 147°. On a donc affaire à l'acide α-diméthylglutarique dissymétrique. Une comparaison directe avec l'acide provenant de l'oxydation de l'acide isolauronolique a prouvé qu'il en était bien ainsi.

Lorsqu'on tente l'oxydation de l'acide dihydroisolauronique avec de l'acide azotique beaucoup plus faible (15 cc. AzO³H. D = 1,36, 15 cc. H²O et 3 gr. d'acide dihydroisolauronique) le résultat est un peu différent. Du résidu acide, restant après l'évaporation de l'acide nitrique, on peut isoler, outre l'acide α-diméthylglutarique, un peu d'acide oxalique et une quantité notable d'acide α-diméthylsuccin-

CO²H - C - CH² - CO²H
 nique CH³ CH³ f. à 142° et dont le phénylamidé fond

à 187°. Comme ce fait ne présente qu'une minime importance je n'insiste pas sur le détail de l'opération ainsi que sur la séparation des produits formés.

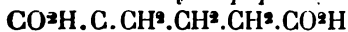
Oxydation de l'acide dihydroisolauronique par l'hypobromite de soude. Acide diméthyl-1.1-butane-tricarbone-1.1.4
 CO²H.C.CH³.CH².CH.CO²H

CH³ CH³ CO²H . — A un mélange de 20 gr. de brome et de 400 cc. d'eau, on ajoute en agitant et refroidissant une quantité suffisante d'une lessive de potasse pour décolorer le tout.

Dans la solution ainsi préparée, on verse une solution de 5 gr. d'acide dihydroisolauronique dans la potasse (en quantité nécessaire). Cette dissolution peut occuper un volume de 50 cc. Il ne se produit aucune réaction et il ne se dépose ni bromoforme ni tétra-bromométhane. Au bout de 24 heures, le liquide clair est chauffé au bain-marie, à une douce température, pendant deux heures. Il devient jaune foncé sans se troubler. Après refroidissement, on ajoute assez de bisulfite de sodium pour obtenir par l'action des acides un léger dégagement d'acide sulfureux, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique et on extrait 10 fois à l'éther. L'extrait étheré cristallise au bout d'un jour à deux. Les cristaux sont séchés sur une plaque poreuse et soumis à une cristallisation dans l'eau. Le rendement n'est pas très satisfaisant (1^{er}, 5 de produit pur). Le corps ainsi obtenu se présente sous la forme de très beaux prismes durs et transparents, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, fusibles à 167° avec un vif dégagement d'acide carbonique. Si, après refroidissement on reprend à nouveau le point de fusion, on le trouve situé à 85-86°. C'est un acide répondant à la formule $C^8H^{14}O^6$, trouvé : C, 49,91 ; H, 6,33 — calculé pour $C^8H^{14}O^6$: C, 49,54 ; H, 6,42.

De plus, un titrage alcalimétrique montre qu'il est tribasique ; comme il fond avec dégagement d'acide carbonique, on en conclut qu'il possède deux carboxyles en position malonique.

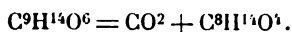
Acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique (diméthyl-2.2. - hexane - dioïque-



1.6)  — L'acide tricarbonique décrit

précédemment est chauffé au bain d'huile en élevant progressivement la température jusqu'à 200° (température du bain). Au bout de quelques minutes, le dégagement d'acide carbonique s'arrête complètement. On laisse alors refroidir le résidu qui se solidifie totalement et on le fait cristalliser dans le benzène additionné d'une petite quantité d'éther de pétrole.

Le rendement est quantitatif. L'acide ainsi obtenu correspond à la formule $C^8H^{14}O^4$ et s'est formé dans la réaction :



Trouvé : C, 55,51 ; H, 8,09 — calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C, 55,17 ; H, 8,04.

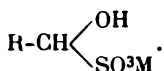
L'analyse du sel d'argent donne les résultats suivants, Trouvé : Ag, 55,62 — calculé pour $C^8H^{12}O^4Ag^3$: Ag, 55,67. De plus un titrage alcalimétrique montre que cet acide est bibasique. Il se

présente sous la forme de petits cristaux très fins fusibles à 86-87°. Il est très soluble dans l'eau, modérément dans le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole. Ses propriétés physiques le rapprochent beaucoup de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique. Il a été dit, dans l'introduction de ce mémoire qu'il avait été identifié avec l'acide diméthyladipique provenant de l'oxydation de la β -ionone. Lorsqu'on le traite par le chlorure d'acétyle à l'ébullition, puis qu'on ajoute au résidu dissous dans le benzène quelques gouttes d'aniline, on obtient un corps fondant à 168°. Ce produit n'a pas été analysé, mais il est extrêmement probable qu'il constitue l'acide phénylamidé correspondant (1). Ce fait avait échappé à l'attention de MM. Tiemann et Schmidt. Je serai très heureux de le voir confirmer par le collaborateur du regretté Tiemann.

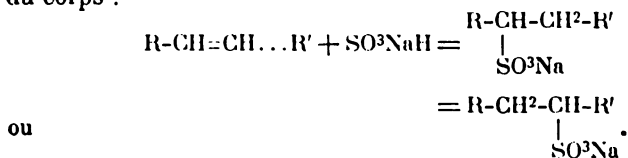
(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

N° 54. — Sur un acide dihydrodisulfoné dérivé de la carvone ;
par **M. H. LABBÉ.**

Il a été admis, jusqu'à maintenant, que la carvone n'était pas susceptible de fournir une combinaison avec les bisulfites alcalins. Le fait est rigoureusement exact si l'on n'envisage que les combinaisons peu solubles, dites normales, de la forme :



Mais de récents exemples (2) ont montré, dans la série aldéhydique, que les corps non saturés de cette classe possédaient la propriété, suivant les circonstances, de fixer, outre la molécule normale de bisulfite, une ou deux autres molécules venant se rattacher de l'une ou l'autre des façons suivantes aux doubles liaisons du corps :



Dans certains cas même, ce sont les seuls dérivés de cette dernière espèce qui se forment d'une façon privilégiée.

(1) Ce fait n'implique pas nécessairement la formation d'un anhydride diméthyladipique. Il est possible qu'on ait affaire à un anhydride bimoléculaire.

(2) F. TIEMANN, *Berichte*, t. 31.

Des corps décrits par Tiemann, certains peuvent encore régénérer le corps initial, mais, pour d'autres, le radical bisulfite est si solidement fixé qu'on a ainsi donné naissance à de véritables acides sulfonés sur lesquels les alcalis et les acides étendus n'ont plus aucune action.

Tout récemment (1), j'ai montré, par une première étude faite sur les corps à diverses fonctions usuelles organiques, présentant des doubles liaisons, que cette réaction était toujours possible, mais suivant les cas, s'effectue plus ou moins facilement, ou avec une telle lenteur et une telle difficulté (cas des hydrocarbures) qu'on doit renoncer à les obtenir. Pratiquement, les corps qui restent les plus faciles à additionner du groupement sulfite dans leurs doubles liaisons sont les aldéhydes et les cétones. De plus, la forme du noyau semble influencer sur la stabilité des acides ainsi formés : Il m'a été permis de constater que certaines cétones cycliques fournissent des combinaisons relativement très stables, et qui ne sont plus décomposables, ni par les acides, ni par les alcalis.

Il en est ainsi de la carvone, qui, ainsi que nous l'indiquons plus haut ne donne pas de combinaison normale avec le bisulfite de sodium.

Il est cependant très facile de préparer, à partir de cette cétone, un dérivé dihydrodisulfoné.

Il suffit de traiter la carvone, à l'ébullition au réfrigérant ascendant, par une solution de bisulfite de sodium commerciale additionnée de carbonate de sodium sec jusqu'à ce qu'elle soit rigoureusement débarrassée d'acide sulfureux.

Au bout de 3/4 d'heure la cétone est entièrement dissoute dans le liquide aqueux.

Pour isoler ce dérivé dihydrodisulfoné, opération toujours longue et pénible, on procède ainsi qu'il suit :

La solution aqueuse est évaporée au B.-M. à peu près à sec. On reprend par l'alcool, à l'ébullition de ce dernier agent, et on filtre rapidement dans un entonnoir chaud.

La solution alcoolique évaporée est reprise de nouveau par l'alcool à 97-98°. On filtre, on évapore une troisième fois, reprend encore par l'alcool dans les mêmes conditions, enfin, par évaporation à chaud terminée par une dessiccation rapide et complète dans le vide. On obtient le *carvone dihydrodisulfonate de sodium* sous forme d'une poudre blanche ou blanc-jaunâtre, extrêmement déli-

(1) LABBÉ, *Bull. Soc. chim.* (3).

quescente, qu'on est obligé, pour cette raison, de conserver dans des flacons parfaitement bouchés. Sa composition centésimale est établie par les dosages suivants :

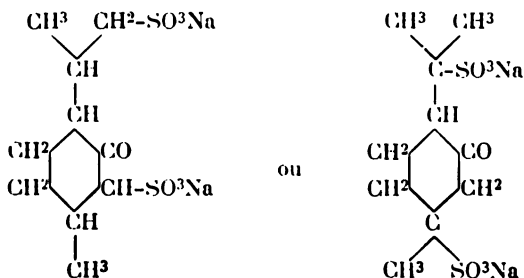
1° *Dosage du soufre*. — 0^{gr},1965 de matière ont donné : 0^{gr},03478 de S — soit en centièmes, trouvé : S, 17,69 — calculé pour C¹⁰H¹⁶O⁷S²Na² : S, 17,87.

2° *Dosage du sodium*. — 0^{gr},3060 de matière ont donné : 0^{gr},03855 de Na — soit en centièmes, trouvé : Na, 12,59 — calculé pour C¹⁰H¹⁶O⁷S²Na² : Na, 12,87.

La carvone a donc fixé deux groupements SO³NaH et elle n'est plus régénérable du nouveau composé par l'action des alcalis. Un des radicaux s'est sans doute fixé sur l'une des doubles liaisons. Quant à l'autre, il peut être rattaché, soit à la deuxième liaison éthylénique, soit à la fonction cétonique elle-même.

Nous avons cherché à mettre en évidence le fait que cette fonction restait libre. Pour cela la semicarbazone de la carvone dihydrodisulfonée a été faite de la façon suivante. Les quantités moléculaires rigoureuses du produit et de chlorhydrate de semicarbazide sont mis en solution aqueuse et additionnées de la quantité juste nécessaire, et *sans aucun excès*, d'acétate de sodium. On évapore à peu près à siccité et la masse gommeuse est reprise par l'alcool absolu qui laisse le chlorure de sodium formé indissous. Par deux reprises analogues on obtient ce dérivé sous forme d'une masse gommeuse extrêmement soluble dans l'eau. Il a été cependant impossible jusqu'ici d'obtenir ce dérivé à l'état de pureté analytique.

La formule de constitution qui convient à ce nouvel acide dihydrodisulfoné dérivé de la carvone est donc dérivée de l'un des deux types suivants :



Il est impossible jusqu'ici de choisir entre les quatre formules possibles.

Dosage de la carvone.

On a vu, dans le mémoire précédent, que la carvone était susceptible de se dissoudre assez rapidement, dans des conditions déterminées, dans une solution de bisulfite de sodium, en donnant un dérivé dihydrodisulfoné dont la constitution a été établie.

Cette réaction présente, dans la pratique, un très grand intérêt. Elle permet, en effet, comme on va le voir, de doser la carvone dans ses mélanges avec les hydrocarbures, telle qu'on la rencontre dans la nature, et ceci avec une assez grande précision.

On trouve dans le *Bulletin trimestriel* de la maison Schimmel (octobre 1896, p. 27), une critique du procédé de dosage de MM. Kremers et Schreiner (*Pharm. Rew.*, t. 14, n° 4) consistant en la formation de carvoxime débarrassée des parties volatiles de l'essence par entraînement à la vapeur, et pesée, ensuite, après dessiccation. Il résulte des observations de MM. Schimmel, que ce procédé de dosage, meilleur que ses prédécesseurs, ne peut fournir cependant que des chiffres présentant avec la réalité des écarts de 7 0/0 en moyenne.

On était donc actuellement dépourvu d'une façon totale d'une méthode rigoureuse de dosage de la carvone.

I. — Le procédé suivant sera, à ce titre, susceptible de rendre d'assez grands services :

Il résulte des trois observations suivantes :

1° *Le limonène, carbure qui accompagne normalement la carvone dans les huiles essentielles, n'est attaqué par une solution de bisulfite bouillant que dans des proportions tout à fait minimales. Il donne cependant un dérivé dihydrodisulfoné. Après 18 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, 5 grammes de limonène m'ont fourni 1 décigr. à peine de ce dérivé hydrosulfoné. Celui-ci, poudre blanche amorphe, a donné à l'analyse les résultats suivants : sodium, trouvé, 13,42 ; théorie pour $C^{10}H^{16}(SO^3NaH)^2$, 13,31.*

On peut admettre qu'au bout de 2 h. d'ébullition, la quantité de dérivé formé, ou de limonène dissous dans le liquide aqueux, n'atteint pas 0,25 0/0 de son poids total ;

2° *La carvone donne un dérivé dihydrodisulfoné avec une grande facilité. En moins de 1 h. d'ébullition, au réfrigérant ascendant, un échantillon de carvone pure se dissout totalement dans le bisulfite ;*

3° *Le limonène, pris comme solvant de la carvone ne retarde pas sensiblement l'action dissolvante du bisulfite. Au bout de*

1 h. 1/2 à 2 h. au maximum, la totalité de la carvone mélangée au limonène a passé dans le liquide aqueux.

Ces trois constatations expérimentales servent de base au dosage de la carvone en présence du limonène. On peut l'instituer pratiquement de la façon suivante :

1^{re} méthode de dosage. — 5 gr. du mélange sont introduits avec environ 15 gr. de bisulfite de soude additionné de carbonate de soude dans un petit vase analogue aux vases à saponification, comportant un col rodé dans lequel s'engage le tube terminal également rodé, d'un réfrigérant. Pour rendre l'ébullition régulière, on jette au fond du vase quelques petits fragments de porcelaine. Au bout de 1 h. 1/2 environ, on éteint le feu, laisse refroidir et on épuise à l'éther anhydre l'huile surnageante, en lavant avec grand soin l'extrémité du réfrigérant et le col du ballon avec le même solvant. On effectue la séparation du liquide aqueux dans un petit entonnoir à décanter. On sèche soigneusement l'éther sur du sulfate de soude anhydre et on épuise celui-ci deux ou trois fois avec un peu d'éther. On filtre l'éther en faisant tomber le filtrat dans une petite fiole tarée dont le col rodé peut recevoir l'extrémité d'un tube de 15 cent. de longueur environ faisant fonction de réfrigérant. On évapore la majeure partie de l'éther dans un vide modéré et on achève la séparation de ce dissolvant, en chauffant la fiole surmontée de son tube. Les dernières vapeurs d'éther ainsi chassées, on pèse la fiole dont l'augmentation de poids fournit le poids p de l'hydrocarbure. Ce poids p retranché de P du mélange donne :

$$p' = \text{poids de la carvone.}$$

$$0,05 \left[\frac{p}{P} \right] = \text{teneur de la carvone } 0/0.$$

Les exemples de dosage ci-dessous relatés n'ont pas été effectués avec cette méthode perfectionnée. L'ébullition a été produite en effet dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant dont le col était fermé par un simple bouchon de liège de bonne qualité. — L'évaporation de l'éther à la fin était faite sans la précaution du réfrigérant. Les erreurs sont toujours restées inférieures à 1 0/0. Un cas dans lequel on avait prolongé l'ébullition pendant près de 5 h. a donné une erreur de 2 0/0 provenant de la petite quantité de limonène dissoute :

I. *Mélange.* — 50 0/0 limonène, 50 0/0 carvone; soit 2^{gr},5 carvone, 2^{gr},5 limonène; trouvé limonène, 2^{gr},48; soit en centièmes : limonène 49.6 0/0, carvone 50.4 0/0.

II. *Mélange*. — 60 0/0 limonène, 40 0/0 carvone; soit 3 gr. limonène, 2 gr. carvone; trouvé limonène, 2^{gr},96; soit en centièmes : limonène 59.2 0/0, carvone 40.8 0/0.

III. *Mélange*. — 80 0/0 limonène, 20 0/0 carvone; soit 4 gr. limonène, 1 gr. carvone; trouvé limonène, 3^{gr},976; soit en centièmes : limonène 79.52 0/0, carvone 20.48 0/0.

IV. *Mélange*. — 58 0/0 carvone, 20 0/0 limonène; soit 4 gr. carvone, 1 gr. limonène; trouvé limonène, 0^{gr},988; soit en centièmes : limonène 19.76 0/0, carvone 80.24 0/0.

V. — 80 0/0 limonène, 20 0/0 carvone; soit 4 gr. limonène, 1 gr. carvone; chauffé pendant 5 heures : trouvé limonène, 3^{gr},90; soit en centièmes : limonène, 78 0/0, carvone 22 0/0.

On voit par ce dernier essai que la durée prolongée de l'ébullition, par suite d'un peu de limonène dissous, peut avoir une influence nuisible sur la précision du dosage.

D'après ces expériences, l'erreur, toujours inférieure à 1 0/0, donne un chiffre trop fort pour la carvone. Ceci résulte de ce qu'on obtient celle-ci par différence, et que dans les différents lavages et évaporations, la perte d'un peu de limonène est inévitable.

2^e méthode de dosage, principe. — *Etant donné que la carvone, par simple ébullition avec le bisulfite de sodium étendu additionné de CO_2Na^2 fournit intégralement un dérivé dihydrodisulfoné très soluble, on pourra, si on prend une solution de bisulfite à un titre en SO_2 déterminé, calculer l'abaissement de ce titre après l'ébullition et, de là, passer à la teneur en carvone du mélange expérimenté.*

Pour doser la solution de bisulfite avant et après, on emploie une solution centinormale d'iode dans l'iodure de potassium, qui, ainsi qu'on s'en est assuré, n'a aucune action sur le dérivé carvonique dissous. On emploie 1 gr. à 1^{gr},5 de carvone et 10 cc. d'une solution de bisulfite titrée contenant en moyenne 0^{gr},2 à 0^{gr},3 par cent. cube. On effectue la chauffe comme dans le cas du dosage précédent, en ajoutant au haut du réfrigérant un petit barboteur contenant une solution faiblement alcaline destinée à retenir l'acide sulfureux qui se dégage pendant l'ébullition. Après refroidissement, on titre le liquide en SO_2 en prenant une portion de la liqueur convenablement étendue. Les résultats ainsi qu'on le verra par l'exemple ci-dessous sont excellents et dépassent la précision qu'on peut exiger d'un pareil dosage.

Carvone	1 ^{gr} ,2119
Teneur totale en SO_2 de la solution mise en œuvre...	1,8176

Teneur totale de la solution restante.....	0,5931 ^{gr}
Teneur de la solution témoin (Barboteur).....	0,1862
SO ² total restant.....	0,7793
SO ² employé.....	1,038
SO ² théorie empl., calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O(SO ³ NaH) ² ...	1,034
Carvone correspondante à la quantité SO ² employée..	1,216

Soit en centièmes : carvone pris, 100 0/0; trouvé, 100.3 0/0.

La carvone employée était une cétone absolument pure, obtenue par décomposition de sa combinaison avec l'hydrogène sulfuré.

II. — Une carvone obtenue par simple fractionnement de l'essence de carvi, type commercial, a été estimée par ce procédé à 97 0/0 en teneur totale :

Carvone	1,318 ^{gr}
SO ² employé.....	1,0899
SO ² théorie	1,1246

Soit en centièmes : carvone trouvé, 96.9 0/0.

Cette méthode, selon toutes probabilités, constituera un dosage relativement simple et exact de la carvone dans ses sources naturelles, telles que les huiles de Carvi, d'aneth, etc. Une série de dosages effectués sur ces essences sera d'ailleurs publiée prochainement.

N° 55. — Méthode rapide de dosage de l'acide carbonique dans divers gaz; par MM. Léo VIGNON et Louis MEUNIER.

Si, dans un flacon contenant de l'acide carbonique mélangé à d'autres gaz neutres, on introduit peu à peu une solution titrée d'eau de chaux rougie par la phénolphthaléine, l'eau de chaux ne conservera une coloration rose persistante qu'après la saturation complète de l'acide carbonique.

L'opération est rendue plus rapide et plus complète en faisant intervenir un peu d'alcool éthylique, qui facilite la formation de carbonate de calcium insoluble. La proportion d'acide carbonique est mesurée par la quantité d'eau de chaux employée pour obtenir la coloration rouge, déduction faite d'une certaine quantité absorbée pour la coloration de la phénolphthaléine.

Le croquis indique la forme de l'appareil de verre employé :

Les réactifs nécessaires sont : 1° une solution alcoolique de 5 gr.

de phénolphtaléine dans 100 cc. d'alcool éthylique à 93°, parfaitement neutre et filtrée; 2° une solution saturée et titrée d'hydrate de chaux (renfermant 1^{er},8 Ca(OH)² par litre à la température de 15°); 3° de l'alcool à 93° neutre, ayant bouilli immédiatement avant d'effectuer le dosage.

Indiquons le mode opératoire pour deux applications :

Dosage de CO² dans le gaz d'éclairage. — L'appareil, préalablement jaugé avec de l'eau, est rempli de gaz par déplacement; on laisse prendre au gaz la température et la pression extérieures en ouvrant et fermant rapidement le robinet R'. On note la température T et la pression H.

Dans le flacon A, avant qu'il soit rempli de gaz, on a introduit 40 cc. d'alcool à 93° contenant 10 gouttes de la solution de phénolphtaléine. Puis, on fait alors tomber l'eau de chaux dans le flacon, goutte à goutte, au moyen de la burette, jusqu'à coloration rose persistante. Après chaque addition, la burette est fermée à l'aide du bouchon F, et on agite énergiquement; la coloration disparaît rapidement au début de l'expérience, mais les dernières portions d'acide carbonique étant absorbées lentement, la durée de l'essai doit être prolongée au moins pendant 20 à 25 minutes.

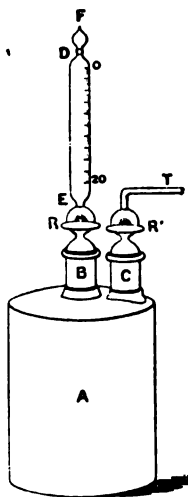
Quelques points de détail doivent être considérés : *a*, si le gaz contient de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, on lui fait traverser, avant de le recueillir, une solution acétique faible d'acétate de plomb; *b*, pour introduire l'eau de chaux dans l'appareil, il suffit de refroidir le flacon par un courant d'eau.

Finalement on lit le volume de l'eau de chaux employée, soit *n* cc. (déduction faite de la quantité d'eau de chaux nécessaire à la coloration du type). V étant la capacité du flacon (1), le volume de gaz à 0° et 0^m,760 sera :

$$V < \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 - 0,00367T}.$$

D'autre part le volume de CO² à 0° et 0^m,760 correspondant à

(1) Déduction faite des 40 cc. occupés par l'alcool.



n cc. d'eau de chaux contenant par litre $1^{\text{er}},8 \text{ Ca(OH)}^2$ est, en litres :

$$\frac{44 \times 1,8 \times n}{74 \times 1000 \times 1,965} = \frac{19,8 \times n}{36352,5} = 0,000544 n,$$

1 cc. d'eau de chaux correspond à $0^{\text{cc}},544 \text{ CO}^2$ à 0° et $0^{\text{m}},760$. 1 litre de gaz d'éclairage à 0° et $0^{\text{m}},760$ contiendra

$$\frac{\frac{19,8 \times n}{36352,5}}{\frac{\text{VH}}{760(1 + 0,00367\text{T})}} = \frac{19,8 \times n(1 + 0,00367\text{T})760}{\text{VH} \times 36352,5} \text{ litres CO}^2$$

Dosage de CO^2 dans l'air confiné. — La rapidité de la méthode permet de suivre de quart d'heure en quart d'heure, par exemple, la variation des proportions de CO^2 contenu dans une salle habitée, une salle chauffée, une salle de cours, etc. La prise de gaz s'effectue très simplement en vidant le flacon préalablement rempli d'eau dans la salle dont on veut étudier l'atmosphère et au point choisi pour la prise d'échantillon.

On introduit ensuite, par la burette, 20 cc. d'alcool à 93° contenant 10 gouttes de phénolphtaléine, puis 20 cc. d'alcool à 93° ; la burette est rincée avec un peu d'eau, puis avec de l'eau de chaux avec laquelle on remplit jusqu'au zéro.

La méthode, indépendamment de ces deux applications, se prête au dosage de CO^2 dans les gaz des hauts-fourneaux, les gaz des foyers, les gaz de saturation des jus sucrés, à la condition que ces gaz ne contiennent pas de gaz acides autres que l'acide carbonique.

N° 56. — Sur un appareil destiné à mesurer les dégagements gazeux à volume constant; par M. André JOB.

Le nouvel appareil gazométrique est fondé sur le principe suivant : un vase fermé et de volume constant est muni d'un indicateur de pression. Si, à l'intérieur de cet espace clos, on produit une réaction qui dégage des gaz, et qu'on ramène l'appareil à la température initiale, l'excès de pression, réduit à 0° , sera proportionnel à la masse de gaz dégagée.

Un artifice particulier permet d'amener au contact les corps qu'on veut faire réagir, par une manœuvre extérieure qui ne change pas la masse gazeuse contenue dans l'appareil.

Description de l'appareil. — Le récipient clos est un ballon ou une ampoule de verre dont le col porte un tube latéral où s'adapte

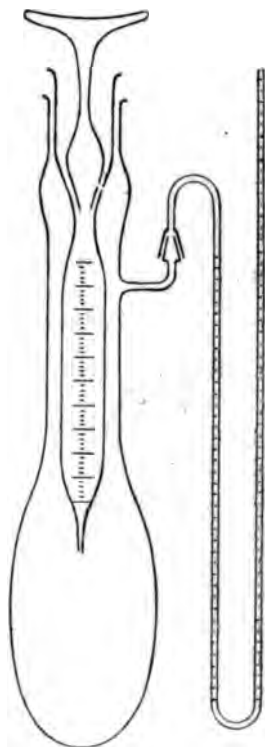
manomètre à mercure de fin diamètre. Ce manomètre peut se battre sur le corps de l'appareil. L'ampoule est fermée par un bouchon rodé de forme spéciale. C'est

en réalité un tube qui se rétrécit et se prolonge par une pipette graduée. Une clef rodée s'ajuste intérieurement dans la partie étroite du tube, et en le fermant, ferme tout l'appareil. On conçoit que, la pipette étant pleine de liquide et fermée par cette clef, on peut l'ajuster le col rodé du ballon sans que le liquide s'écoule. Mais cette clef est creuse percée d'un orifice sur le côté. La partie de la pipette qui lui sert de gaine possède également un orifice placé à la même hauteur. Il suffit dès lors d'effectuer une rotation de la clef sur elle-même pour amener les deux orifices en regard, et le liquide s'écoule, remplacé l'air de l'appareil lui-même.

Enfin un dispositif particulier permet rétablir à volonté la pression atmosphérique dans l'appareil sans soulever les rodages : une rotation convenable du bouchon fait coïncider un orifice percé dans le col du ballon avec une rainure pratiquée jusqu'à mi-hauteur le long du rodage extérieur de la pipette.)

Pratique des analyses. — Les opérations à effectuer pour une analyse sont très simples et il est inutile de les décrire. Il faut seulement s'assurer d'une précaution essentielle : quand on ferme le rodage avant une analyse, et quand on fait la lecture du manomètre à la fin, l'appareil doit se trouver à une même température connue. Pour cela, on le plonge dans un bain d'eau à la température du laboratoire. Mais, dans le cours de l'opération, on peut sans inconvénient retirer l'appareil du bain, l'agiter, et même souffler le fond de l'ampoule pour faciliter le dégagement des gaz (1).

Soit t la température du bain d'eau, et soit h l'excès de pression



1) Si l'on craint qu'un excès de pression trop grand vienne à soulever le bouchon, on peut le brider à l'aide d'un caoutchouc.

mesuré. Soit V la capacité laissée libre à l'intérieur de l'appareil (on peut la mesurer une fois pour toutes en pesant l'appareil plein d'eau). On aura très aisément le volume u du gaz dégagé, mesuré à 0° et à 760 mm. En effet :

$$u = \frac{V}{760} \frac{h}{1 + \alpha t},$$

$\frac{h}{1 + \alpha t}$ est donné par les tables de réduction des volumes gazeux.

$\frac{V}{760}$ est une constante. On peut même simplifier encore le calcul en construisant l'appareil de façon que V soit égal à 76 cc. Alors $\frac{h}{1 + \alpha t}$ exprimé en millimètres donnera directement u exprimé en dixièmes de centimètres cubes.

On voit qu'il est possible, en faisant varier la capacité, d'obtenir telle sensibilité qu'on désire. C'est là un avantage important pour les recherches de laboratoire où l'on peut avoir à doser des quantités de matière très faibles.

Quant à la pratique ordinaire des analyses, on s'aperçoit que par l'usage de cette méthode, elle est rendue beaucoup plus commode, plus rapide, et plus précise : on évite la manipulation des gaz sur la cuve à eau ou sur la cuve à mercure; on évite l'emploi du baromètre, et surtout, on évite la lecture du volume gazeux.

Usages. — De plus, des procédés nouveaux de dosage peuvent être rendus praticables. C'est ainsi qu'on peut mesurer le dégagement des gaz qui attaquent le mercure, car ils n'arrivent que lentement, et très dilués en contact avec le manomètre. On peut aussi mesurer le dégagement de gaz notablement solubles dans l'eau. Car la masse de liquide employée peut être très faible, et il suffit de la chauffer pour dégager les gaz dissous.

L'indication de la pipette graduée peut, dans bien des cas, compléter celle du manomètre. Ainsi, pour le dosage de l'eau oxygénée, on peut emplir la pipette avec une liqueur titrée de permanganate de potassium, et en la laissant couler lentement, jusqu'à coloration persistante, on aura, par une seule opération, un double résultat : la quantité de permanganate de potassium qui a réagi, et la quantité d'oxygène dégagé.

Le dosage des carbonates se fait très exactement, ainsi que celui des carbures et des sulfures. Enfin, au point de vue pratique l'appareil trouve une application importante dans le dosage des sel-

niacaux et de l'urée par dégagement d'azote. Comme *nitrate*, il a déjà rendu de grands services (1).

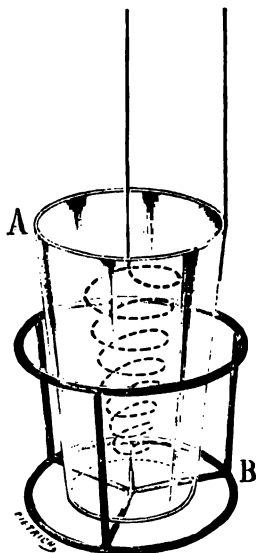
— **Nouvelles électrodes pour dosages électrolytiques ;**
par M. A. HOLLARD.

électrode destinée à recevoir l'élément que l'on veut doser est un cône presque cylindrique et renversé A, formé par une plaque de platine pur à bords réunis par une soudure autogène. Les bases de ce tronc de cône ont 4^{cm},3 et 3^{cm},2 de diamètre, et sa hauteur a 6^{cm},5 de longueur. Une tige en platine dur (platine pur) est soudée à l'or sur le tronc de cône.

Autre électrode B est constituée par une spirale en fil de platine qui affecte la forme de la première électrode et qui repose sur un pied à 3 branches. Ces 3 branches forment les rayons d'une circonférence de 4^{cm} de diamètre. Sur cette circonférence, maintenue par un fil de platine, vient se fixer une petite cage constituée par les enroulements (de 4 cm.) des 3 branches sur un fil circulaire de 5^{cm},5 de diamètre, aplati dans le sens vertical, où glissent ces 3 branches. Le fil qui sert à la construction de cette dernière électrode a 0^{mm},12 de diamètre; il est en platine pur (2).

Pour de très faibles dépôts (quelques grammes), nous employons des électrodes de dimensions plus faibles.

Ces appareils présentent sur les cônes que nous employions autrefois (3), les avantages suivants : le dépôt se fait sur une épaisseur égale, à l'intérieur et à l'extérieur de l'électrode, au lieu de se faire surtout à l'intérieur ; il en résulte une plus grande rapidité ainsi qu'une plus grande régularité dans la formation des dépôts. D'autre part, les dépôts au lieu de se dégager presque exclusivement à l'intérieur du cône et de converger vers le sommet de ce cône, se dégagent



M. Chabaud, qui a construit cet appareil, a réalisé un modèle spécial pour l'usage.

Nous faisons faire ces appareils chez Caplain et Saint-André.

Voy. Analyse du cuivre industriel (C. R., t. 123, p. 1903).

dans toute la masse du liquide et en sortent par toute la surface du niveau. Les projections du liquide sont, par suite, beaucoup moins à craindre; aussi peut-on augmenter considérablement l'intensité du courant et hâter ainsi la durée de l'électrolyse. Il faut remarquer, en effet, qu'avec les cônes, les gaz sortent du liquide au centre de la surface du niveau, qui est précisément la partie la moins protégée, par les plaques de verre qui recouvrent le vase, contre les projections du liquide.

N° 58. — Analyse du cuivre industriel (1);
par **M. A. HOLLARD.**

Le *cuivre* est séparé et dosé par voie électrolytique.

Les impuretés du cuivre sont séparées de la façon suivante : l'*antimoine*, le *nickel*, le *cobalt*, l'*argent*, le *plomb*, par voie électrolytique; l'*arsenic* par distillation; le *soufre* et l'*or* par précipitation.

Le *fer* est dosé par volumétrie.

APPAREILS D'ÉLECTROLYSE. — Ce sont les électrodes représentées par la figure ci-contre et qui ont déjà été décrites (A. Hollard, *Bull. soc. chim.*, 3^e série. t. 33, p. 291; 1900). Les dimensions adoptées pour la présente méthode sont les suivantes : électrode A; diamètres des bases : 4^{cm},3 et 3^{cm},2; génératrice : 6^{cm},5. Electrode B; diamètres des bases : 4^{cm},5 et 5^{cm},5. — Suivant la nature des éléments à déposer électrolytiquement sur l'électrode A, on se servira d'électrodes à surface polie ou rugueuse. Le cuivre, le plomb (à l'état d'oxyde) se déposeront de préférence sur une surface rugueuse; l'antimoine, le nickel, le cobalt sur une surface polie; l'argent indifféremment sur une surface polie ou rugueuse. La distance qui sépare le bord inférieur de l'électrode A, du pied de l'électrode B, au cours de l'électrolyse, doit être de 0^{cm},8 environ.

PRATIQUE DE L'ÉLECTROLYSE. — *Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide).* On pèse 10 gr. de matière en copeaux, débarrassés par l'éther et par l'aimant des matières grasses et des parcelles de fer provenant de l'outil. Ces copeaux sont introduits dans un verre de Bohême de 500 cc. environ (diamètre inférieur, 6^{cm},5, hauteur,

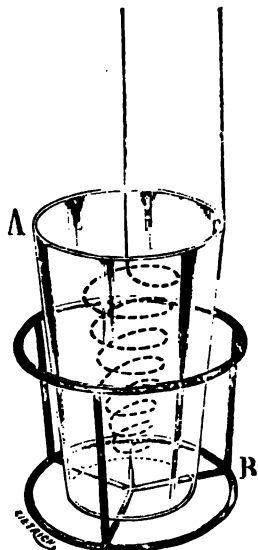
(1) La méthode décrite ici est celle que nous suivons actuellement au Laboratoire central de la Compagnie française des métaux. Cette méthode remplace avantageusement, tant au point de vue de la précision que de la rapidité, celle que nous avons proposée il y a quelques années (*C. R.*, 1896, t. 123, p. 1003 et 1005).

16 cm.) (1). On verse dans celui-ci 20 cc. d'acide sulfurique puis 30 cc. d'acide nitrique (2), après avoir tout d'abord immergé les copeaux de cuivre dans une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée. Le vase est alors recouvert d'un entonnoir dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau forment un joint hydraulique parfait. On chauffe doucement pour achever la fin de l'attaque.

La dissolution est complète pour un cuivre affiné. Les cuivres non affinés laissent un résidu insoluble; dans ce cas, on chauffe après l'attaque pour rassembler le précipité et aussi le débarrasser des sels de cuivre qu'il pourrait conserver.

La solution de cuivre étant étendue à 300 cc., on y plonge complètement les électrodes A et B, qui communiquent, la première avec le pôle —, la seconde avec le pôle + d'une batterie. La base de l'électrode B doit être aussi près que possible du fond du verre. On ferme le vase par deux demi-verres de montre qui ne laissent passer que les tiges des électrodes et l'on fait passer à travers le bain un courant de 1 ampère.

Lorsque la solution ne contient plus de cuivre, on retire le vase et sa solution, et on plonge rapidement les électrodes successive-



(1) Cette grande hauteur est destinée à éviter les projections du bain en dehors du vase, pendant l'électrolyse.

(2) Si l'on veut opérer sur un poids de métal différent de 10 gr., on prendra les quantités d'acide suivantes :

Pour 1 gr. de cuivre	20 cc. d'acide nitrique	et 6 cc. d'acide sulfurique.
— 2	— 21	— 8
— 5	— 25	— 15
— 20	— 40	— 35

Avec 20 gr., on met le liquide encore chaud à l'électrolyse, autrement il cristalliserait.

Pour 5 gr. et au-dessous, on peut se servir d'électrodes plus petites. Celles dont nous nous servons ont les dimensions suivantes. Électrode A : diamètres, 3 cm. et 2^m, 2; génératrice, 5 cm. Électrode B : diamètres, 3 cm. et 3^m, 7. Les proportions d'acides sont, pour 5 gr. de cuivre de 10 cc. d'acide sulfurique et 15 cc. d'acide nitrique pour un volume de 150 cc.

ment dans deux vases d'eau distillée; on les détache ensuite de leur support, et on plonge l'électrode recouverte de cuivre dans de l'alcool concentré, puis mouillée d'alcool, dans une étuve où elle est séchée à 90° pendant 10 minutes environ; enfin on la pèse. Le poids trouvé, diminué de celui de l'électrode, représente le poids du cuivre plus celui de l'argent qui s'est déposé en même temps que le cuivre. On déduira donc du poids du cuivre le poids de l'argent déterminé ultérieurement. Si le cuivre à analyser contient du plomb, une partie seulement de celui-ci s'est déposé sur l'électrode B, à l'état d'oxyde, le reste du plomb étant resté dans la liqueur.

La précipitation du cuivre dans les conditions indiquées exige moins de 24 heures.

Nous ferons remarquer que *l'électrolyse complète du cuivre dans les conditions indiquées n'est réalisable qu'avec des cuivres très pauvres en arsenic et en antimoine. En général, les quantités d'arsenic et d'antimoine sont assez fortes pour que ces corps puissent précipiter en partie avec les dernières traces de cuivre.*

— Dans ce cas, on arrête l'électrolyse lorsque la coloration bleue du liquide commence à disparaître, alors qu'il reste moins de 50 milligr. de cuivre dans le bain, et l'on pèse le cuivre déposé qui contient la *totalité* de l'argent. Le reste du cuivre est dosé, comme nous l'indiquons plus loin, après la séparation de l'arsenic et de l'antimoine.

Mais, que l'électrolyse ait été poussée jusqu'au bout ou arrêtée avant la précipitation complète du cuivre, on continue l'analyse comme il suit :

Dosage de l'antimoine (par électrolyse en solution de cyanure).
Le bain qui a servi à l'électrolyse du cuivre est additionné d'acide chlorhydrique (15 cc.) et évaporé à sec jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement, on reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau; on chauffe pour achever la dissolution. La solution étendue à 100 cc. est saturée de gaz chlorhydrique (1) à froid, puis additionnée de 200 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire saturé d'hydrogène sulfuré. Celui-ci précipite l'arsenic presque totalement; le cuivre et l'antimoine restent en solution. Au bout de 12 heures on filtre à la trompe sur du coton de verre recouvert d'amiante. Le sulfure d'arsenic ainsi séparé n'est pas conservé, le dosage de l'arsenic se

(1) L'acide chlorhydrique gazeux est obtenu par addition continue et régulière d'acide sulfurique à la solution d'acide chlorhydrique du commerce.

faisant sur une nouvelle prise de cuivre. On ajoute ensuite à la solution 300 cc. d'eau pure puis 300 cc. d'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Le cuivre et l'antimoine précipitent ainsi complètement. Au bout de quelques heures, les sulfures de ces deux métaux sont filtrés, lavés avec une solution d'acide sulfhydrique puis dissous dans un mélange de cyanure de potassium à 20 0/0 (62^{cc},5) et de sulfure de sodium concentré (1) (20 cc.). La solution ainsi obtenue est étendue à 220 cc. dans un verre de Bohême de 6 cm. de diamètre (2); on y plonge les électrodes qui doivent se trouver complètement immergées et l'on fait passer un courant de 0,05 ampère pendant une nuit. L'antimoine se dépose intégralement et forme un dépôt métallique gris d'acier très adhérent. Pour avoir un dépôt très adhérent, il ne faut pas dépasser 0^{sr},05 comme quantité d'antimoine à précipiter.

Précipitation du reste du cuivre. — Le cuivre qui est resté avec quelques milligrammes d'arsenic dans le liquide qui a servi à l'électrolyse de l'antimoine est séparé électrolytiquement de la façon suivante. On additionne ce liquide d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, puis on chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et dans le liquide on verse de l'acide chlorhydrique bromé qui dissout le précipité. On évapore à sec et on reprend par 10 cc. d'acide nitrique et de l'eau; la dissolution étant complète on ajoute 10 gr. de nitrate d'ammoniaque et étend à 100 cc. Cette solution est enfin électrolysée avec un courant de 1 ampère. On se servira des électrodes petit modèle dont les dimensions sont indiquées en note de la page 293. Pour de très petites quantités de cuivre, on pourra se servir de la méthode colorimétrique.

Dosage du nickel et du cobalt (par électrolyse en solution de sulfate double ammoniacal) (3). — Le liquide débarrassé du cuivre par électrolyse, de l'arsenic et de l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, est chauffé jusqu'à élimination du gaz sulfhydrique. On peroxyde ensuite le fer par addition d'acide nitrique et ébullition du liquide. Celui-ci est ensuite évaporé à sec au bain de sable jusqu'à l'apparition de fumées blanches de vapeurs sulfuriques. Le résidu est repris par de l'acide sulfurique au 1/5 puis par de l'eau, de façon à tout dissoudre. La solution est alors additionnée d'ammo-

(1) De densité 1,22 et préparée suivant les indications de Classen.

(2) Si l'on s'était servi comme bain d'une solution concentrée de sulfure de sodium (méthode de Classen), les quelques milligrammes de cuivre que cette solution aurait dissous se reprécipiteraient électrolytiquement avec l'antimoine (voir A. HOLLARD, *Annales de Chimie analytique*, 1^{er} juillet 1897).

(3) D'après la méthode de Fresenius et Bergmann.

miaque, et d'acide sulfurique s'il y a lieu, de façon à contenir pour 100 cc. de liquide 8 à 11 cc. d'ammoniaque combiné à l'acide sulfurique. On ajoute ensuite un petit excès d'ammoniaque pour précipiter le fer; on fait bouillir. On laisse refroidir et on ajoute encore 12 à 20 cc. d'ammoniaque libre à 10 0/0, pour 100 cc. de liquide. On étend à 250 cc.; on laisse le peroxyde de fer se rassembler au fond du verre. On plonge complètement dans la partie claire les électrodes et on fait passer un courant de 0,5 ampère. Au bout d'une nuit le nickel et le cobalt sont complètement précipités. On lave et on sèche l'électrode A comme il a été dit pour le cuivre; enfin on pèse. Si l'on désire avoir isolément les teneurs en nickel et en cobalt, on les sépare et dose par les méthodes connues.

Quantité maxima de métal à précipiter pour avoir un dépôt très adhérent : 0^{gr},2.

Dosage du fer (par volumétrie). — Le peroxyde de fer est jeté sur un filtre puis dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique et dosé par l'iode (méthode de Ch. Mohr) (1).

Dosage du plomb (par électrolyse en solution acide). — Une nouvelle prise de 10 gr. de cuivre est attaquée par de l'acide nitrique étendu contenant 50 cc. d'acide nitrique à 36° B. Le liquide, filtré s'il y a lieu, et étendu à 350 cc. est soumis à l'électrolyse, l'électrode A étant reliée au pôle + et l'électrode B au pôle —. L'intensité du courant doit être de 0,3 ampère. Au bout de 18 heures, le plomb s'est intégralement précipité sur l'électrode A à l'état d'oxyde en un dépôt très adhérent, brun ou noir suivant l'épaisseur, tandis que le cuivre s'est déposé en partie sur l'électrode B. L'électrode A est alors plongée successivement dans deux vases remplis d'eau distillée, puis introduite dans une étuve que l'on chauffe progressivement jusqu'à 200°. Dans ces conditions l'oxyde de plomb correspond exactement à la formule PbO^2 ; il suffit de multiplier son poids par le facteur 0,866 pour avoir le poids correspondant au plomb métallique.

Dosage de l'argent (par électrolyse en solution de cyanure et volumétrie). — Si le cuivre est riche en argent, on dissout dans l'acide nitrique ($d=1.2$) le cuivre déposé électrolytiquement sur l'électrode A; nous savons qu'il contient la totalité de l'argent. Dans le cas contraire, on dissout une nouvelle prise de 10 gr. à

(1) Voir F. MOHR, *Traité d'analyse chimique par liqueurs titrées*, 3^e édit. française, p. 306. — Nous n'opérons cependant pas comme Mohr à chaud, mais à froid, et en remplaçant l'amidon par du sulfure de carbone, réactif déjà préconisé par Giraud.

50 gr. de cuivre, suivant sa teneur présumée en argent. On fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses; on filtre s'il y a lieu et on précipite le liquide, porté à 70° environ, par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on maintient cette température jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit bien rassemblé. On filtre; on lave avec de l'eau chaude et on redissout le précipité dans du cyanure de potassium; on étend à 250 cc.; la solution doit être à 2 0/0 de cyanure de potassium. Le courant doit être de 0,05 ampère. Au bout d'une nuit le précipité est complet.

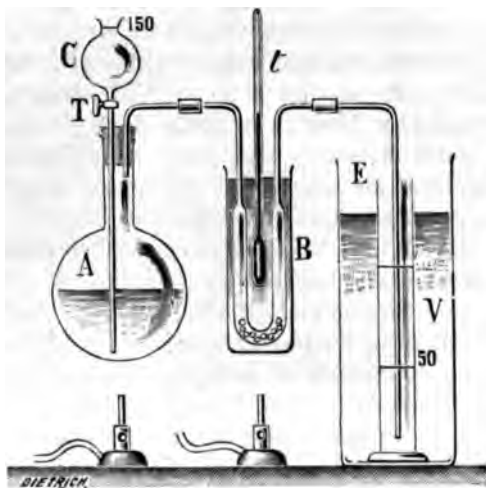
Ce précipité pourrait être pesé, mais il est plus court de le dissoudre dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et de le titrer au sulfocyanure (méthode de Volhardt). Mais pour que la précision à laquelle conduit cette méthode dépasse celle que fournit la pesée, il faut déterminer la fin de la réaction non pas, comme le dit Volhardt, par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique mais par le retour, au moyen de nitrate d'argent tiré, de cette coloration rouge à la coloration blanche du sulfocyanure d'argent. La netteté de ce dernier passage est, en effet, incomparablement plus grande.

On dissout donc l'argent dans 100 cc. environ d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique; on chauffe à l'ébullition après l'attaque pour éliminer toute vapeur nitreuse. La dissolution refroidie est additionnée de 5 cc. d'un de fer ammoniacal à 20 0/0 puis d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à coloration rouge. On ajoute ensuite une solution titrée de nitrate d'argent (à 2 gr. d'argent par litre) jusqu'à ce que la coloration rouge passe au rose puis *brusquement* au blanc. Les solutions titrées de sulfocyanure d'ammonium et de nitrate d'argent se correspondent exactement, de sorte qu'il suffit de retrancher du nombre de centimètres cubes de sulfocyanure versés, le nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent versés et de multiplier par 2 cette différence pour avoir le poids de l'argent en milligrammes.

Dosage de l'arsenic (par distillation et volumétrie). — On introduit dans un ballon A (voir fig. ci-après), d'une contenance de 300 cc. environ, 5 gr. de métal réduit en copeaux avec 50 gr. de sulfate ferrique (1). Puis on verse par l'intermédiaire de la boule C et du robinet T, 150 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire. On ferme, aussitôt après le robinet T et après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175°, on chauffe

(1) Ce sulfate doit être bien débarrassé de toutes traces de vapeurs nitreuses par des évaporations, en présence d'un excès d'acide sulfurique, précédées de la pulvérisation de la matière.

le ballon A d'abord doucement. Le métal se dissout et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux ; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E dans laquelle on a introduit d'avance 50 cc. d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 cc. de liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu une demi-heure environ après qu'on a commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions, l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E et l'antimoine reste dans le ballon A et dans le tube en U qui contient quelques perles de verre. Ce tube en U retient de plus toutes les projections qui pourraient



provenir de A. La solution arsénieuse obtenue par distillation est titrée par l'iode. Nous rappelons les détails de cette opération : on ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 cc. d'eau d'amidon à 1 0/0 et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES. — Acide arsénieux. — Peser 3^{gr},300 d'acide arsénieux pur (ce qui correspond à 2^{gr},5 d'arsenic) en poudre fine et 9 gr. de bicarbonate de soude. Traiter le mélange par 500 cc. d'eau bouillante et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que tout l'acide arsénieux soit dissous. Refroidir, ajouter 2 gr. de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

$$1^{\text{er}} = 0^{\text{gr}},0025 \text{ d'arsenic.}$$

Solution d'iode. — Dissoudre 3^{gr},3 d'iode pur dans 50 cc. d'une solution à 20 0/0 d'iodure de potassium ; diluer à 1 litre et titrer au moyen de 20 cc. de la solution d'acide arsénieux : 1 cc. de la solution d'iode doit correspondre à 0^{gr},001 d'arsenic. On aura soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic.

On reprendra de temps en temps le titre de la solution d'iode.

Solution d'amidon. — On fait bouillir 10 gr. d'amidon de pomme de terre dans un litre d'eau. On y ajoute 1 gr. environ d'alun de potasse qui joue le rôle d'antiseptique et, après refroidissement, on décante la liqueur claire. Cette solution se conserve plusieurs mois.

Dosage de l'or (à l'état métallique) (1). — 100 gr. de cuivre sont dissous dans 750 cc. d'acide nitrique de densité 1,2 ; après dissolution on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses et on filtre.

Le filtre qui contient tout l'or est séché, puis, le tout est brûlé. On coupelle le résidu de la combustion avec du plomb et un petit morceau d'argent. Le bouton d'argent, obtenu par coupellation, et qui contient tout l'or, est dissous dans de l'acide nitrique de densité 1,2. L'or resté insoluble est séché et pesé.

Détails de l'opération. — Combustion du filtrat. Le filtre et son contenu sont déposés sur une petite feuille de plomb pur, aussi mince que possible, ayant la forme d'un carré de 7 cm. de côté environ (les feuilles que nous employons ont été laminées et pèsent environ 20 gr.). On allume le filtre, puis on le laisse se consumer tout seul ; après la combustion, on dépose sur la petite feuille de plomb, un morceau d'argent de quelques centigrammes. Enfin on enveloppe le tout avec la petite feuille de plomb en formant un petit paquet aussi serré que possible. On porte celui-ci au moufle dans une coupelle déjà rouge. Après la coupellation, le petit bouton obtenu est placé dans un matras d'essayeur rempli au 1/5 par de l'acide nitrique pur (exempt de chlore) de densité 1,2. On chauffe lentement le matras légèrement incliné, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient été chassées. On décante ensuite avec le plus grand soin le liquide clair puis on remplit le matras au tiers avec de l'eau et on décante de nouveau. On recommence le lavage s'il y a lieu ;

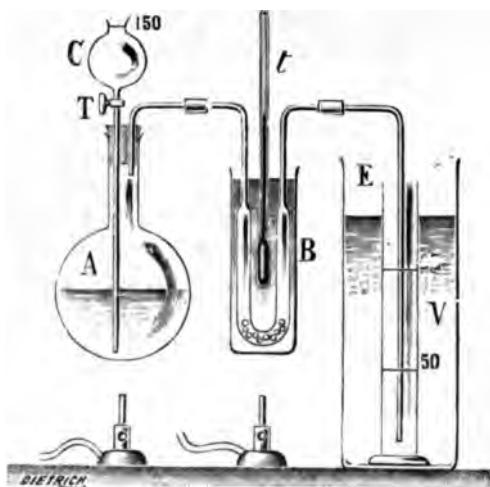
(1) D'après Riche.

enfin, on remplit complètement le matras d'eau puis on le retourne brusquement dans un petit creuset en terre dit *creuset à recuire*. Lorsque l'or s'est bien déposé dans le creuset, on relève le matras. L'eau qui reste dans le creuset est décantée et celui-ci est porté au bord d'un moufle; lorsqu'il est bien sec, on l'introduit à l'intérieur du moufle où il est porté à la température du rouge sombre pendant quelques minutes. Après refroidissement l'or qui doit être bien jaune est versé sur le plateau d'une balance d'essayeur et pesé.

Dosage du soufre (à l'état de sulfate de baryum). — On attaque de 5 à 20 gr. de cuivre, suivant sa richesse en soufre, par de l'eau régale chargée d'acide nitrique, et l'on dose le soufre dans la liqueur par les méthodes connues.

N° 59. — Dosage de l'arsenic dans les métaux et les alliages;
par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

La présente méthode repose sur la séparation de l'arsenic par distillation. Aussi nous n'avons pas la prétention de la présenter comme nouvelle; mais elle offre sur les méthodes similaires l'avan-



tage de s'appliquer en présence d'une quantité quelconque d'antimoine, sans pour cela nécessiter plus d'une distillation, de plus, elle est très expéditive.

On introduit dans un ballon A (voir figure ci-dessus) d'une contenance de 300 cc. environ, 5 gr. du métal réduit en copeaux avec

50 gr. de sulfate ferrique (1). Puis, on verse, par l'intermédiaire de la boule C et du robinet T, 150 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire. On ferme aussitôt après le robinet T et, après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175° on chauffe le ballon A d'abord doucement. Le métal se dissout et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E dans laquelle on a introduit d'avance 50 cc. d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 cc. de liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu une demi-heure environ après qu'on a commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions, l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E; l'antimoine reste dans le ballon A et dans le tube en U qui contient quelques perles de verre. Ce tube en U retient de plus toutes les projections qui pourraient provenir de A.

La solution arsénieuse obtenue est titrée par l'iode.

Nous rappelons les détails de cette opération :

On ajoute à la solution refroidie, de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 cc. d'eau d'amidon à 1 0/0 et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

Appliquée au dosage de l'arsenic dans l'antimoine métallique, cette méthode n'est pas absolument rigoureuse, car il passe à la distillation 0^{rr},0015 d'antimoine (2).

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES. — Acide arsénieux. — Peser 3^{rr},300 d'acide arsénieux pur (ce qui correspond à 2^{rr},5 d'arsenic) en poudre fine et 9 grammes de bicarbonate de soude. Traiter le mélange par 500 cc. d'eau bouillante et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que l'acide arsénieux soit dissous. Refroidir, ajouter 2 gr. de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

$$1^{\text{re}} = 0^{\text{rr}},0025 \text{ d'arsenic.}$$

Solution d'iode. — Dissoudre 3^{rr},3 d'iode pur dans 50 cc. d'une solution à 20 0/0 d'iodure de potassium; diluer à un litre et titrer au moyen de 20 cc. de la solution d'acide arsénieux; 1 cc. de la

(1) Bien débarrassé de toutes traces de vapeurs nitreuses par des évaporations, en présence d'un excès d'acide sulfurique, précédées de la pulvérisation de la matière.

(2) Sur trois échantillons d'antimoine soumis à la distillation, il a passé pour 5 gr. de matière traitée : 1^o 0^{rr},0018; 2^o 0^{rr},0015 et 3^o 0^{rr},0012 d'antimoine.

solution d'iode doit correspondre à 0^{me},001 d'arsenic. On aura soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic. On reprendra, de temps en temps, le titre de la solution d'iode.

Solution d'amidon. — On fait bouillir 10 grammes d'amidon de pomme de terre avec 1 litre d'eau. On y ajoute 1 gramme environ d'alun de potasse qui joue le rôle d'antiseptique et, après refroidissement, on décante la liqueur claire.

Cette solution se conserve très longtemps.

N° 60. — Localisation, élimination et origine de l'arsenic chez les animaux ; par M. Armand GAUTIER.

Dans une précédente Note (1), j'ai annoncé que l'arsenic existe normalement, quoique en faible proportion, dans certains organes de l'animal. Ceux où j'ai jusqu'ici trouvé ce métalloïde sont la glande thyroïde, le thymus, la peau et le cerveau (ce dernier du moins chez les animaux que j'ai examinés : mouton, veau, porc). J'ai aussi établi que l'arsenic se trouve dans ces organes principalement sous forme de nucléines iodées. Avant d'étudier de plus près la constitution de ces dernières, il était nécessaire de compléter mes premières observations, en examinant successivement *tous les organes de l'économie*, au point de vue de la présence ou de l'absence d'arsenic. J'ai pensé que cet examen me conduirait à éclairer le rôle que l'arsenic joue dans l'économie et à découvrir son mode d'élimination et ses origines. C'est ainsi que j'ai été amené à étendre cette étude à quelques aliments usuels, désireux que j'étais de savoir d'où nous vient l'arsenic que les organes fixent normalement.

A. ORGANES ARSENICAUX. — J'énumérerai d'abord tous ceux où j'ai trouvé de l'arsenic, dosable ou à l'état de traces.

a) *Glande thyroïde.* — Je rappelle que, chez l'homme, j'ai trouvé 0^{me},75 d'arsenic environ dans 100 gr. de glande fraîche. Ce métalloïde y est constant à l'état physiologique et c'est l'organe qui en est le plus riche. Il paraît s'en appauvrir dans quelque cas pathologiques (phtisie, myxœdème, anémies graves, etc.). Les thyroïdes des animaux m'ont paru relativement moins riches en arsenic que celles de l'homme.

(1) Bull. Soc. chim., t. 23, p. 1; janvier 1900.

b) Peau. — La peau privée de son tissu cellulaire sous-jacent, ainsi que de ses poils par raclage et ébouillantage, contient un peu d'arsenic. J'ai obtenu un très léger anneau avec 148 gr. de peau de porc fraîche. Chez les myxœdémateux, où la glande thyroïde est malade, on connaît les altérations fonctionnelles et pathologiques de la peau.

c) Poils, cheveux, cornes. — Ces annexes de la peau sont aussi légèrement arsenicales. 42 gr. de cheveux et poils de barbe, pris sur un sujet blond de vingt-six ans qui n'avait jamais absorbé aucune préparation d'arsenic, ont suffi pour donner une trace de ce métalloïde. J'en ai trouvé une quantité peut-être un peu plus faible dans 55 gr. de cheveux provenant d'une femme brune, alcoolique, âgée de quarante-quatre ans, tuée d'un coup de matraque sur la tête.

150 gr. de corne de bœuf superficiellement lavée, puis râpée, m'ont donné un anneau d'arsenic très net, quoique ne pouvant être pesé (un peu inférieur à $1/30^e$ de milligramme).

Il nous paraît très probable, et nous reviendrons plus loin sur ce point, que c'est surtout par les phanères : poils, cheveux, ongles et autres produits cornés de la peau, que se fait l'élimination de l'arsenic normal.

d) Thymus. — Je rappelle, pour que mon énumération des organes arsenicaux soit ici complète, que j'ai trouvé un peu d'arsenic dans le thymus d'agneau.

e) Glande mammaire. — Ayant rencontré l'arsenic dans quelques-uns des organes du fœtus ou des jeunes animaux en lactation, j'ai pensé qu'il leur était fourni par la mère et qu'après la naissance il pouvait leur venir du lait. Il était donc indiqué de rechercher cet élément dans le sang maternel, l'ovaire, l'utérus (j'y reviendrai tout à l'heure), ainsi que dans la mamelle. La vache abattue pour cette recherche était âgée de quatre ans, et au début du rut, par conséquent à l'état de vacuité et de non-lactation. 300 gr. de glande mammaire m'ont fourni un joli anneau d'arsenic pesant environ 0^{gr}.40. La glande, pendant la lactation, ne m'a pas paru plus riche en arsenic.

f) Lait. — D'après les observations précédentes, il était naturel de rechercher l'arsenic dans le lait. Deux litres de lait de vache, traits devant moi dans un vase de verre, m'ont donné une très légère trace d'arsenic.

g) Os. — J'en ai trouvé aussi une très faible quantité dans 200 gr. d'os frais de pieds de mouton bien privés de leur moelle osseuse. On sait que Z. Roussin avait autrefois observé que, dans les

empoisonnements par l'arsenic, ce métalloïde, lorsqu'il a disparu de tous les autres organes, se retrouve cependant encore dans les os à l'état de traces. L'expérience ci-dessus montre que l'arsenic, normal dans les os, ne disparaît probablement jamais entièrement de ce tissu. Je ne l'ai rencontré, dans l'os, qu'à dose extrêmement petite; mais sa quantité doit pouvoir varier beaucoup avec l'alimentation, car cet élément singulier me paraît, vu sa très faible proportion, ne jouer dans l'os qu'un rôle, pour ainsi dire aléatoire, de substitution aux phosphates.

h) Cerveau. — Lors de mes premières recherches, j'ai trouvé l'arsenic dans le cerveau des animaux examinés (cerveau, cervelet et bulbe), plus particulièrement chez le porc, le veau et même le mouton. Je n'en ai pas trouvé dans le cerveau d'une chienne qui allait mettre bas. Il importait à tous les points de vue, physiologique, pathologique et toxicologique, d'étendre ces recherches au cerveau humain. Elles m'ont conduit à un résultat qui, sans me surprendre entièrement, demande de nouveaux éclaircissements.

J'ai cherché d'abord l'arsenic dans le cerveau des nouveau-nés. D'un cerveau complet (cerveau, cervelet et moelle allongée) d'enfant à terme, né bien conformé et mort d'asphyxie blanche, cerveau pesant 310 gr., j'ai retiré 0^{mg},4 environ d'arsenic, ce qui répond à 0^{mg},133 pour 100 de substance fraîche. D'après la note qui accompagnait cette pièce, venue de la Maternité, la mère, d'ailleurs vivante, n'aurait subi aucun traitement arsenical. D'un second cerveau de nouveau-né, à terme, cerveau pesant 280 gr., j'ai extrait une trace à peine sensible d'arsenic. Dans un troisième cerveau d'enfant bien conformé, *mais mort-né*, cerveau pesant 320 gr., je n'ai pu trouver le moindre indice d'arsenic. Même résultat entièrement négatif pour un fœtus à terme, mais frappé de débilité. Dans 500 gr. de matière cérébrale d'une femme de quarante-quatre ans, alcoolique et cirrhotique, tuée d'un coup sur la tête, je n'ai pu trouver trace d'arsenic. Je n'en ai pas trouvé davantage dans le même poids de cerveau d'une femme de cinquante ans morte rapidement à l'hôpital d'une maladie de cœur.

Les conditions de la présence de traces d'arsenic dans le cerveau humain restent donc encore à éclaircir.

Je n'ai pas eu l'occasion de faire cette recherche chez l'homme adulte mâle, bien portant ou malade.

Tels sont les tissus, organes et sécrétions où l'on trouve normalement l'arsenic. Si nous les rangeons suivant l'ordre de leur richesse décroissante en arsenic, nous aurons le tableau suivant,

que je ne donne que comme très approximatif, le nombre des expériences, en chaque cas, étant encore insuffisant :

Arsenic en milligrammes pour 100 gr. d'organes frais.

Glande thyroïde.....	0 ^{mg} , 75.
Glande mammaire	0 ^{mg} , 13 et au-dessous.
Cerveau.....	Quantité très variable, faible ou nulle.
Thymus.....	Quantité très sensible, non dosée.
Poils, cheveux et cornes ..	} Traces décroissantes des phanères à l'os.
Peau.....	
Lait.....	
Os.....	

B. ORGANES NON ARSENICAUX. — *i) Foie, reins, muscles, testicules et matière séminale.* — Ces cinq organes ne contiennent pas d'arsenic. Si l'on admettait que ce métalloïde peut y exister, mais en si petite proportion qu'on ne saurait l'y déceler faute de quantité, ce poids serait inférieur au 20 millionième de celui de la substance fraîche d'après mes constatations relatives à la sensibilité de la méthode.

Pour le testicule j'ai opéré sur 160 gr. de testicules de bouc, 250 gr. de testicules de cheval et 500 gr. de testicules de taureau; tous ces animaux étaient jeunes et bien portants. Je n'ai pas trouvé la moindre trace d'arsenic.

200 gr. de laitance fraîche de hareng ne m'en ont pas fourni aussi le plus petit indice.

j) Glande pituitaire ou hypophyse. — J'ai constaté, chez le mouton, que 100 gr. de cet organe (sorte de glande salivaire transformée que nous portons à la base du crâne) ne contenait pas d'arsenic.

k) Glande salivaire. — 150 gr. de glande parotide de bœuf n'en ont pas donné davantage.

l) Pancréas. — 250 gr. de pancréas de bœuf n'ont fourni qu'une trace douteuse d'arsenic. L'essai eût été certainement négatif avec 100 à 150 gr. de glande.

m) Muqueuses. — La présence de l'arsenic dans la peau rendait sa recherche intéressante dans les muqueuses. Négative ou positive, cette constatation avait un grand intérêt au point de vue médico-légal.

La totalité de la muqueuse d'un estomac de porc pesant 195 gr. ne m'a pas donné trace d'arsenic. D'autre part, ayant vidé sommairement de leur contenu, par lavage avec un peu d'eau froide, les petit et gros intestins d'une femme morte d'accident, j'ai cherché

soigneusement l'arsenic dans 560 gr. de ces organes. Il n'y en a **pas** eu la moindre trace.

Ces deux constatations sont importantes au point de vue toxicologique. L'absence constatée d'arsenic dans l'estomac, l'intestin, le foie, la rate, les muscles, et, comme on va le voir, dans le poumon, simplifie heureusement la technique des recherches médico-légales.

n) *Tissu cellulaire. Lymphatiques.* — Dans le cas qui précède, au petit intestin examiné adhérait, avec une partie de mésentère, un tissu cellulaire très grasseux, très riche en lymphatiques. Il représentait du quart au cinquième du poids de l'organe en expérience, soit environ 130 gr. La recherche de l'arsenic ayant été négative, il s'ensuit que les tissus cellulaire ou adipeux et les lymphatiques, au moins dans cette région, ne contiennent pas ce métalloïde. J'ai recherché depuis inutilement l'arsenic dans 500 gr. de tissu cellulaire sous-cutané.

o) *Capsules surrénales.* — Le même poids de capsules surrénales de bœuf bien lavées extérieurement, a été aussi trouvé entièrement exempt de ce métalloïde.

p) *Ovaires. Utérus.* — 300 gr. d'ovaires et 400 gr. d'utérus de vache en état de vacuité, mais tuée en état de rut, ne m'ont pas donné le moindre indice d'arsenic. Je n'en ai pas trouvé davantage dans l'utérus et les ovaires d'une chienne qui allait mettre bas.

q) *Moelle osseuse.* — Il était important de rechercher l'arsenic dans la moelle osseuse des jeunes animaux, moelle riche, on le sait, en globules lymphoïdes hématogènes, ainsi qu'en nucléines et lécithines. L'influence de cette moelle, même par simple ingestion, sur la reproduction des globules rouges et sur l'appétit, influence analogue à celle qu'exerce la médication cacodylique, m'avait fait penser que, peut-être, l'arsenic entrainait dans la constitution de la moelle osseuse des jeunes sujets.

Sur ce point, mes prévisions n'ont pas été confirmées : 250 gr. de moelle osseuse de veau n'ont pas donné trace d'arsenic.

r) *Poumon.* — 500 gr. de poumon de bœuf ne contenaient pas la plus faible quantité d'arsenic.

s) *Sang.* — J'ai annoncé, dans ma précédente Note, que je n'avais pu trouver d'arsenic dans 250 gr. de sang de porc défibriné. 310 gr. de sang humain provenant de saignées et de ventouses scarifiées pratiquées sur un apoplectique et sur un pneumonique ne m'ont pas donné même un léger indice d'arsenic.

t) *Urines.* — Le rein ne contient pas d'arsenic; mais il n'en résultait pas nécessairement que cet élément n'existât pas dans

les urines. Dans 5 litres de cette excrétion fournie par des jeunes gens bien portants, j'ai constaté l'absence complète de ce métalloïde. L'arsenic normal, que nous avons vu s'éliminer surtout par les produits épidermiques de la peau, n'est donc pas excrété par les urines, quoiqu'on sache que, chez les personnes soumises au traitement arsenical intensif, ce métalloïde est en partie rejeté par cette voie.

u) *Fèces*. — L'arsenic s'élimine-t-il avec les muscosités de l'intestin ou avec les résidus digestifs? 260 gr. de déjections fécales fournies en deux jours par un homme de vingt-sept ans se portant bien, mangeant la nourriture parisienne ordinaire, et n'ayant jamais ingéré d'arsenic, ont donné une *trace infime* de ce métalloïde. On a déjà dit que l'arsenic peut se rencontrer normalement dans quelques-uns de nos aliments, et nous allons y revenir. La trace, presque insensible, que j'ai rencontrée dans 260 gr. de matière fécale paraît avoir surtout cette origine. Elle pourrait provenir, peut-être, des muscosités sécrétées par l'intestin; mais c'est très peu probable, car on a vu plus haut que la muqueuse intestinale, simplement rincée à l'eau, ne donne pas le moindre indice d'arsenic.

Un adulte fournissant par jour 130 gr. d'excréments humides environ et notre méthode permettant de reconnaître $1/200^{\circ}$ de milligramme, on voit que la quantité observée ici étant à la limite de la visibilité, ne représente pas plus que ce poids. Pour 130 gr. d'excréments, c'est-à-dire par jour, il correspond à $1/400^{\circ}$ de milligramme, quantité d'arsenic tout à fait inappréciable. Les matières fécales journalières ne correspondent donc, au moins habituellement, qu'à l'excrétion d'une dose insensible d'arsenic.

C'est donc par la peau, les poils, les cheveux, les ongles et l'épiderme, que se fait surtout l'élimination de l'arsenic normal.

C. SOURCES ALIMENTAIRES DE L'ARSENIC. — Comment absorbons-nous l'arsenic contenu dans nos organes?

J'ai dit, dans ma précédente Note, que certains aliments (choux, navets, pommes de terre), et quelques céréales, lorsqu'elles ont poussé sur des terrains pyriteux, nous fournissent ce métalloïde. J'ai examiné, au cours du présent travail, quelques autres aliments usuels :

v) *Pain*. — Le pain où j'ai cherché l'arsenic provenait d'un blé tendre récolté dans le rayon de l'approvisionnement de Paris sur des terrains crétacés. La farine avait été blutée à 72-78 0/0. Elle contenait la majeure partie de l'amande du grain. 500 gr. de ce pain, pris à l'état frais, ne m'ont pas donné trace d'arsenic.

x) *Chair musculaire, foie, reins.* — On a dit plus haut que ces divers aliments étaient exempts d'arsenic.

Il était encore indiqué de rechercher ce métalloïde dans les œufs, le poisson et, en général, dans les aliments riches en phosphore et nucléines.

y) *Œufs.* — Six blancs d'œufs de poule, pesant 140 gr., n'ont pas donné d'arsenic. Quatre jaunes d'œuf, pesant 67 gr., n'en ont pas fourni davantage.

Trois œufs de poule, privés de leur coquille, pesant ensemble 145 gr., n'ont fourni qu'une *trace très douteuse* d'arsenic. Ce doute est corroboré par les deux observations négatives ci-dessus, relatives au blanc et au jaune séparés.

185 gr. d'œufs de harengs frais (*Clupea harangus*) n'ont pas donné la plus faible proportion d'arsenic.

500 gr. de coquilles d'œufs de poule n'ont pas fourni la moindre quantité d'arsenic.

z) *Poisson.* — Enfin, j'ai cherché ce métalloïde dans le poisson tout entier. Un maquereau frais (*Scomber scombrus*) de 340 gr. fut ouvert, l'estomac et l'intestin vidés par lavage, puis le tout fut détruit par ma méthode. On n'y trouva pas trace d'arsenic.

Aux aliments végétaux ci-dessus cités, contenant de minimes proportions de ce métalloïde (navets, choux, pommes de terre, etc.), il faut ajouter les quelques aliments d'origine animale où j'ai constaté l'arsenic : le lait, le thymus, la peau, la mamelle et le cerveau en quelques cas.

Toutes ces constatations montrent que l'arsenic ne se substitue au phosphore, même chez les animaux et dans les tissus les plus riches en nucléines, que rarement et à doses très faibles. Cette substitution a lieu électivement et seulement dans quelques organes très spéciaux qui condensent ce métalloïde : thyroïde, thymus, glande mammaire, peau, etc. La présence de l'arsenic doit répondre à une fonction encore inconnue, mais fort importante, de ces organes, car la santé générale est incompatible avec la disparition complète de ce métalloïde.

D. POINT DE VUE MÉDICO-LÉGAL. — Au point de vue de la médecine légale, je tiens à remarquer ici que, sauf dans la thyroïde, la glande mammaire et le thymus, l'arsenic ne se trouve chez l'homme qu'à l'état de traces, souvent infimes, dans la peau, les poils, les os, le lait et quelquefois les excréments ; mais, qu'il n'en a pas été trouvé le moindre indice (le cerveau mis à part) dans les autres organes et humeurs, en particulier dans ceux qui forment la masse princi-

pale du corps : muscles, foie, rate, reins, poumons, sang, urines, etc., soit que ce métalloïde ne s'y trouve réellement pas, soit que sa quantité puisse être inférieure à $1/20000000^{\circ}$ du poids de l'organe qu'on examine, limite de sensibilité de la méthode que j'emploie. Si donc l'expert (et c'est la règle qu'il suit généralement) s'adresse séparément, dans ses recherches, à chacun des organes ci-dessus indiqués, reconnus totalement dénués d'arsenic, et s'il y trouve des traces, surtout des traces caractérisables de ce métalloïde, soit qu'il ait employé ma méthode, soit *a fortiori* toute autre méthode moins sensible, c'est que l'arsenic avait été absorbé, durant la vie, sous forme médicamenteuse ou criminelle.

Le seul cas qui paraîtrait, peut-être, pouvoir laisser quelques doutes, est celui des exhumations plus ou moins tardives, alors qu'on pourrait craindre que les fermentations putréfactives n'aient répandu dans toutes les parties du cadavre l'arsenic de la thyroïde, de la mamelle et de la peau. Mais, comme on l'a vu, chez un homme adulte, l'arsenic des deux glandes thyroïdes s'élève environ à $0^{\text{mgr}}, 17$, et il n'y en a ensuite que relativement beaucoup moins dans les glandes mammaires et dans la peau. Quant aux produits épidermiques : ongles, cheveux, etc., ils ne subissent que très lentement la fermentation putréfactive. En admettant que, durant la putréfaction cadavérique, l'arsenic de la thyroïde se répandit partout, en doublant encore sa quantité (soit $0^{\text{mgr}}, 34$) pour tenir compte des traces qui se trouvent dans la peau et les autres organes, ces $34/100^{\circ}$ de milligramme, pour un corps humain pesant en moyenne 68 kilogrammes, représentent le rapport de $34/6800000000^{\circ}$ ou $1/200000000^{\circ}$ (un deux-cent-millionième) du poids du corps. Or, nous l'avons vu, la méthode la plus délicate permet d'apprécier à peine le $1/200000000^{\circ}$ (un vingt-millionième), c'est-à-dire une quantité dix fois plus grande. Cet arsenic, ainsi dix fois plus dilué dans la bouillie cadavérique, échapperait donc à toute recherche et ne pourrait troubler l'expert.

N° 61. — Sur la liquéfaction réversible.

Nouvelle propriété physico-chimique de substances albuminoïdes ; par M. TSVETT, docteur ès-sciences.

Les matières albuminoïdes ou protéiques sont, pour la plupart, susceptibles de s'unir à l'eau pour former des hydrates encore mal étudiés. On peut cependant, dès maintenant, les grouper en deux catégories, suivant que la masse protéique, conservant pour ainsi dire son individualité, gonfle seulement en fixant l'eau, ou que,

se distribuant dans un plus grand volume de liquide, elle passe en solution.

Gonflement et dissolution peuvent d'ailleurs être considérés comme des phénomènes corrélatifs, déterminés par l'affinité chimique de l'eau pour la substance protéique et correspondant à une réciproque solubilité. Le protéide peut se dissoudre dans l'eau, réciproquement il en dissout; c'est ce qui constitue essentiellement le gonflement.

D'ailleurs, si la grande majorité des substances protéiques sont susceptibles de gonfler dans l'eau, un petit nombre seulement se dissolvent sensiblement dans ce liquide. Telles sont l'albumine et la gélatine; encore la gélatine ne se dissout-elle, à la température ordinaire, que dans des proportions insignifiantes. Par contre, on sait depuis longtemps que beaucoup de substances protéiques se dissolvent facilement dans l'eau, à la faveur des alcalis, des acides et de certains sels. Abstraction faite des modifications chimiques plus ou moins profondes qui se produisent dans la molécule albuminoïde, sous l'action prolongée des alcalis ou des acides, on peut dire que la dissolution, dans ces cas, est un phénomène physique, au même titre, par exemple, que la dissolution du sucre dans l'eau. Avec la réserve qui vient d'être faite, le passage du protéide à l'état de solution ne comporte d'autre modification chimique qu'une addition, une combinaison lâche avec deux corps : le sel (soit l'alcali ou l'acide) et l'eau (1). Par une facile décomposition on récupère l'albuminoïde non modifié.

Conformément à notre conception unitaire des phénomènes de gonflement et de solubilité, les acides, les alcalis et les sels influent sur le gonflement. Ils l'exaltent dans beaucoup de cas.

Observons que, abstraction faite de la gélatine à température un peu élevée, dans aucun des cas actuellement connus, la substance protéique gonflée ne passe à l'état d'un véritable liquide. Ce n'est plus un solide proprement dit et cependant les molécules ne jouissent pas les unes à l'égard des autres de la liberté de déplacement caractéristique des liquides.

Nous allons faire connaître les conditions dans lesquelles un certain nombre de substances protéiques gonflent en passant à l'état d'un véritable liquide, doué de tension superficielle, ce gonflement, d'ailleurs, n'étant pas lié à une modification chimique per-

(1) Voir S. BUGARSKY et L. LIEBERMANN, Ueber das Bindungsvermögen eiweissartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd u. Kochsalz (*Archiv für gesammte Physiologie*, 1893).

sistante et l'albuminoïde pouvant être récupéré sous sa forme primitive. Nous étudierons, en d'autres termes, ce que nous appelons le phénomène de la *liquéfaction réversible* (1).

Ce phénomène se produit sous l'action des solutions concentrées d'un certain nombre de substances organiques telles que les dioxybenzènes $C_6H_4(OH)_2$ (résorcine, pyrocatechine), l'hydrate de chloral $CCl_3CH(OH)_2$ ou le phénol.

Parmi les dioxybenzènes, la résorcine est la plus propre à ce genre d'expériences. A la température ordinaire, elle se dissout dans l'eau dans la proportion pondérale de 150 parties pour 100 parties d'eau (13,4 molécules-grammes dans un litre d'eau). La pyrocatechine est un peu moins soluble et s'oxyde d'ailleurs très rapidement à l'air. L'hydroquinone trop peu soluble ne se prête pas à la liquéfaction. Quant à l'hydrate de chloral, il se dissout dans l'eau, dans la proportion de 250 parties pour 100 (15 molécules-grammes dans un litre d'eau).

Gélatine et résorcine ; expériences préliminaires.

Un fragment de gélatine hydratée (gélatine à 5-10 0/0) est porté dans une petite quantité d'une solution de résorcine renfermant 50 à 100 parties de substance cristallisée pour 100 parties d'eau. Aussitôt l'on voit apparaître à la surface de la gélatine une mucosité, un trouble blanchâtre qui devient de plus en plus volumineux. La substance paraît se fondre dans le liquide résorcinique et si celui-ci est en excès, on obtient rapidement, par agitation, la complète dissolution de la gélatine.

Au microscope, la mucosité précitée se montre constituée par une émulsion plus ou moins grossière. On peut y distinguer une substance fortement réfringente, diaphane, se présentant soit en masses continues vacuolisées, soit sous forme de fines gouttelettes nageant dans un liquide de moindre densité optique.

L'observation de ces gouttelettes est particulièrement instructive. Les plus petites d'entre elles sont parfaitement sphériques (manifestation de la tension superficielle). Les masses de matière plus considérables revêtent des formes plus ou moins irrégulières mais toujours limitées par des surfaces dont la courbure tend à devenir constante. Les gouttelettes réfringentes sont fluides, sus-

(1) Les cas de liquéfaction étudiés par MM. Dastre et Floresco [Liquéfaction de la gélatine, digestion saline de la gélatine (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 615)] sont des phénomènes d'un autre ordre, liés à une modification chimique durable et non réversibles.

ceptibles de se fusionner entre elles ou de se fragmenter sous certaines actions mécaniques.

L'arrondissement des agrégats de matière réfringente démontre l'existence d'une pression capillaire à leur limite, d'où il suit que ces agrégats sont parfaitement différenciés d'avec le liquide environnant. Nous avons donc sous les yeux deux substances homogènes différentes mélangées à l'état d'émulsion. Il sera montré dans le cours de ce travail qu'entre ces deux substances existe un rapport analogue à celui qui a lieu entre un liquide et sa vapeur saturée.

Si l'on ajoute maintenant à la préparation une petite quantité d'eau, les agrégats de matière réfringente se vacuolisent, de viennent opaques. Une addition d'eau plus considérable fait perdre à la substance réfringente sa consistance liquide ; elle devient de plus en plus filante et opaque. L'addition de résorcine rétablit les choses dans leur premier état.

Pour étudier l'action des acides ou des alcalis, nous nous servons d'une chambre à gaz micrographique où nous faisons passer un courant d'air chargé de vapeurs ammoniacales ou acétiques. L'alcali ou l'acide exercent la même action. Tout d'abord la préparation s'éclaircit. Les vacuoles incluses dans la substance réfringente disparaissent, et en général, cette substance diffue, se fond, de sorte que la goutte suspendue paraît finalement homogène. A l'action de l'acide fait-on succéder celle de l'alcali ou *vice versa*, il se produit des phénomènes inverses. L'émulsion se reconstitue ; il se forme de menus globules et des masses arrondies vacuolisées dont la structure et les mouvements rappellent parfois d'une façon frappante le protoplasma des amibes et les meilleures préparations de M. Bütschli. Sous l'action prolongée du réactif, la préparation s'éclaircit de nouveau.

Une élévation de température agit comme l'addition d'alcali ou d'acide.

Les observations qui viennent d'être rapportées conduisent à l'hypothèse suivante : la gélatine et le liquide résorcinique sont réciproquement solubles l'une dans l'autre, suivant des coefficients dépendant de la concentration de la liqueur résorcinique, de la température et de la présence d'alcalis ou d'acides.

Dans certaines conditions, la gélatine dissolvant la résorcine aqueuse passe à l'état fluide (masse réfringente des émulsions). Il s'agit de vérifier maintenant cette hypothèse au moyen d'expériences précises.

Gélatine et résorcine ; nouvelles expériences.

Dans une éprouvette contenant une dissolution moyennement concentrée de résorcine portons un fragment de gélatine sèche ; nous le voyons gonfler en une masse muqueuse, limpide et, par agitation, se dissoudre entièrement dans le liquide. Si la concentration de la résorcine ne dépasse pas 80 : 100, et à la température ordinaire, il y a une limite à la dissolution de la gélatine et l'excès gonfle en une masse liquide plus ou moins filante. L'éprouvette renferme alors deux couches liquides superposées ; l'inférieure, qui est la plus dense est aussi la plus réfringente. Ces deux couches sont parfaitement délimitées. Si l'on écrase une goutte de la couche inférieure dans une goutte de la couche supérieure, on obtient une émulsion de globules identique à celle étudiée au paragraphe précédent. La couche inférieure correspond donc à la substance réfringente de nos premières expériences.

Plus la concentration de la résorcine est forte, plus la proportion de gélatine nécessaire à la saturation est élevée. Cent parties de résorcine à 80 : 100 dissolvent au premier moment 3-4 parties environ de gélatine (vers 15°). Les solutions de concentration supérieure à 100 : 100 ne peuvent être saturées. Quelle que soit la quantité de gélatine ajoutée, elle gonfle en un liquide épais et par agitation se mélange parfaitement avec le liquide surnageant. On obtient une solution homogène très épaisse.

La solubilité de la gélatine dans la résorcine varie aussi avec la température, l'élévation de cette dernière agissant comme une élévation de concentration de la résorcine.

La solubilité *augmente avec le temps*, probablement par suite d'une dépolymérisation des molécules albuminoïdes (voir plus loin). C'est un fait dont il faudra tenir compte lorsqu'on voudra déterminer la courbe de solubilité en fonction de la concentration de la résorcine.

Etudions maintenant chacune des deux couches liquides obtenues par la saturation avec excès d'une solution de résorcine à 50-80 : 100.

Il n'est pas difficile de démontrer que le liquide supérieur renferme essentiellement de l'eau, de la résorcine et de la *gélatine*. Pour cela, nous avons recours à la précipitation par l'eau ou l'alcool, ou mieux encore à la dialyse opérée dans l'eau alcoolisée. Au bout de quelques jours, on obtient sur la membrane du dialyseur un dépôt diaphane de substance cornée. Cette matière se comporte comme le fait la gélatine primitive. Evidemment, nous sommes en

présence de gélatine non modifiée ou de ses premiers produits d'hydrolyse ou de dépolymérisation (Hémicolline et semiglutine de Hofmeister).

En tout cas, l'expérience démontre que la solubilité de la matière protéique n'est pas déterminée ici par une désintégration chimique. Ce sont bien des molécules albuminoïdes que nous avons en solution, maintenues dans cet état par l'intermédiaire de la résorcine qui fonctionne à l'instar des acides des alcalis ou des sels.

Ainsi qu'il a été dit, la gélatine dissoute dans le liquide supérieur peut être aussi précipitée par dilution avec de l'eau ou de l'alcool.

Quelques gouttes d'eau versées dans une solution fraîchement saturée font apparaître l'opalescence. Une goutte examinée au microscope montre une foule de petits globules oléagineux. Une addition d'eau entraîne un trouble de plus en plus grossier. Le précipité tombe lentement au fond du vase et s'y amasse en un liquide épais.

La solution de gélatine-résorcine troublée par addition d'eau peut être clarifiée au moyen de quelques gouttes de résorcine plus concentrée ou par une légère addition d'un acide ou d'un alcali. Par neutralisation le trouble reparait.

La redissolution du précipité se produit enfin par élévation de température.

Le liquide supérieur peut être additionné de résorcine aqueuse de même concentration en quantité quelconque : il ne se produit pas de précipité. Ceci montre bien que la résorcine aqueuse est ici le dissolvant et que la couche supérieure est donc une solution de gélatine dans la résorcine.

Etudions maintenant la couche inférieure. C'est un fluide épais, formant goutte à l'extrémité de la pipette et doué, par conséquent, de tension superficielle.

De même que le liquide supérieur, il est formé d'eau, de gélatine et de résorcine ; la gélatine prédomine. Ce liquide peut être additionné de gélatine en quantité très grande : celle-ci gonfle et se mélange au reste en une masse homogène, de plus en plus épaisse. Le liquide inférieur est donc une solution de résorcine aqueuse dans la gélatine.

Ces diverses expériences confirment les propositions énoncées au paragraphe précédent, savoir : la gélatine est physiquement soluble dans la résorcine aqueuse, et inversement. Les coefficients de solubilité réciproque varient en raison directe de la concentra-

tion de la résorcine et de la température. La solubilité réciproque augmente aussi en présence d'acides ou d'alcalis.

Expériences sur la gélatine et l'hydrate de chloral.

Les solutions d'hydrate de chloral agissent sur la gélatine exactement comme le font celles de résorcine. Elles dissolvent la gélatine et réciproquement s'y dissolvent en la liquéfiant. On peut répéter ici, avec les mêmes résultats, toutes les expériences décrites plus haut. Toutefois, l'hydrate de chloral semble beaucoup plus actif que la résorcine au point de vue chimique (dépolymérisation hydrolyse, etc.). L'activité de l'hydrate de chloral se manifeste surtout par rapport aux substances colorantes, qu'il détruit rapidement. C'est pourquoi ce réactif ne saurait présenter qu'un intérêt théorique dans les applications de la liquéfaction réversible à l'analyse microchimique.

Expériences sur quelques autres albuminoïdes.

Caséine. — La caséine manifeste à l'égard des solutions de résorcine et d'hydrate de chloral les mêmes propriétés que la gélatine. Elle se dissout dans ces réactifs et, réciproquement, elle en dissout en passant à l'état liquide (formation de gouttelettes oléagineuses). L'addition d'acide ou d'alcali agit comme il a été dit pour la gélatine.

Hémoglobine. — Des cristaux d'hémoglobine placés dans une solution concentrée de résorcine se dissolvent rapidement. Dans une solution à 50 : 100 il se constitue des gouttelettes oléagineuses rouges lesquelles se décolorent rapidement par dissolution d'une matière rouge.

Peptone. — La peptone jouit également de solubilité réciproque à l'égard des solutions de résorcine.

Albuminoïdes du protoplasme végétal. — La *plastine* qui constitue la trame du cytoplasme se dissout dans la résorcine concentrée. La *chloroplastine* qui forme le substratum des grains de chlorophylle, se liquéfie dans le réactif neutre, et se dissout dans le réactif ammoniacal ou acide. Les divers albuminoïdes que l'on a distingués dans le noyau cellulaire (nucléine, pyrénine, amphipy-rénine) paraissent inaptes à réagir avec la résorcine.

Légumine. — La légumine se dissout dans les solutions de résorcine, par dilution elle se précipite en flocons opaques.

Albumine (ovalbumine). — Si l'on verse quelques gouttes de résorcine aqueuse dans une solution d'albumine, on voit se former

un précipité. Mais celui-ci fait défaut dans le cas où la solution albumineuse a été additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque ou d'acide acétique ; le précipité se forme alors par neutralisation. L'hydrate de chloral agit comme la résorcine.

Un fragment d'albumine sèche étant placé dans une goutte de résorcine concentrée, on peut observer dans le liquide des courants de diverse réfringence émanant de l'albumine et paraissant accuser une dissolution de la matière.

D'autre part, l'expérience suivante semble montrer que la résorcine aqueuse peut se dissoudre dans l'albumine. Des fragments d'albumine coagulée placés dans une goutte de résorcine ou d'hydrate de chloral en solution concentrée, apparaissent au microscope sous formes de flocons brunâtres, granuleux, opaques. Or ces flocons deviennent parfaitement diaphanes par élévation de température (sans se liquéfier cependant), et redeviennent troubles et opaques par refroidissement (1).

Myosine. — La myosine, préparée par dialyse d'une solution de viande hachée ; traitée par le chlorure d'ammonium, est complètement insoluble dans la résorcine ou l'hydrate de chloral, et réciproquement.

L'addition d'acide ou d'alcali et l'élévation de température restent sans effet.

Expériences sur quelques substances non protéiques.

Il était intéressant de savoir si la résorcine ou l'hydrate de chloral sont susceptibles de liquéfier d'autres substances, n'appartenant pas au groupe des albuminoïdes, mais comme eux douées de la propriété d'imbibition dans l'eau. Ont été essayés : l'agar, l'arabine, la lécithine, l'amidon et la cellulose.

Les résultats ont toujours été négatifs. La cellulose exceptée, ces diverses substances se dissolvent dans nos réactifs ; l'amidon y gonfle énormément, mais il n'y a pas liquéfaction.

Théorie de la liquéfaction réversible.

Ainsi qu'il résulte de nos expériences sur la gélatine, les phénomènes étudiés dans ce travail relèvent d'une solubilité réciproque des substances albuminoïdes à l'égard des solutions de résorcine ou d'hydrate de chloral.

(1) PERSONNE a trouvé que l'albumine se combine à l'hydrate de chloral d'après la formule suivante :



On connaît depuis longtemps des cas où une substance A se dissolvant dans une substance B, dissout réciproquement une certaine quantité de celle-ci, et alors, les substances A et B se trouvant dans des proportions convenables, il se forme deux solutions.

Tel est le phénol cristallisé vis-à-vis de l'eau.

Tout à fait analogues sont les phénomènes étudiés dans le présent article. Ils sont seulement plus compliqués, parce qu'ils résultent de la réaction de trois corps : l'eau, la résorcine (ou l'hydrate de chloral) et l'albuminoïde.

Selon les proportions des substances réagissantes les cas suivants sont possibles.

Nous désignerons par q la quantité relative de matière albuminoïde, par K le coefficient de solubilité de cette matière dans la résorcine aqueuse et par K' le coefficient de solubilité de la résorcine aqueuse dans le corps protéique. Ces coefficients sont des variables dépendant de la concentration de la résorcine et d'autres facteurs encore. D'ailleurs on peut supposer $K = \frac{1}{K'}$ ou $K < \frac{1}{K'}$. Mais on

ne peut avoir $K > \frac{1}{K'}$, car on déduirait nécessairement de cette inégalité une concentration moléculaire de l'albuminoïde plus grande à l'état de solution qu'à l'état de solvant, ce qui est incompatible avec la théorie des solutions.

I. $q \leq K$. — La quantité relative de matière albuminoïde étant inférieure ou égale au coefficient de solubilité de cette matière, celle-ci se dissoudra entièrement. La dissolution est précédée du gonflement de la matière. Mais le résultat final étant une complète dissolution, le coefficient K' n'y entre pas en jeu. En activant la dissolution par agitation, on obtiendra donc une solution homogène saturée ou non.

II. $q > K$. — La quantité relative de matière albuminoïde dépasse le coefficient de solubilité de celle-ci. La totalité de la substance protéique ne pouvant se dissoudre, le coefficient K' doit être pris en considération. Trois cas peuvent se présenter : $q = \frac{1}{K'}$,

$$q > \frac{1}{K'} \text{ et } q < \frac{1}{K'}.$$

1° $q = \frac{1}{K'}$. — Le coefficient K' indiquant la proportion dans laquelle la résorcine aqueuse peut se dissoudre dans la substance

protéique, $\frac{1}{K'}$, donne la proportion dans laquelle cette dernière peut se combiner avec la résorcine aqueuse en la dissolvant. Cette proportion étant précisément égale au rapport quantitatif dans lequel la matière albuminoïde se trouve relativement à la résorcine aqueuse, il s'ensuit que l'albuminoïde est susceptible de dissoudre la totalité de la résorcine. On obtiendra donc, après agitation ou malaxation, une solution homogène saturée, liquide ou solide (gélatineuse) suivant la concentration de la liqueur résorcinique.

2° $q > \frac{1}{K'}$. — Le raisonnement précédent montre qu'il y a plus de matière protéique qu'il n'en faut pour dissoudre la totalité de la résorcine. On obtiendra donc une solution non saturée de résorcine aqueuse dans l'albuminoïde.

3° $q < \frac{1}{K'}$. — La matière protéique, se trouvant en défaut, ne saurait dissoudre la totalité de la résorcine aqueuse. Les coefficients K et K' interviennent donc tous les deux. Or nous avons vu que l'on peut avoir $K < \frac{1}{K'}$ ou $K = \frac{1}{K'}$.

α) $K < \frac{1}{K'}$. — C'est le cas typique de la liquéfaction. Il se forme deux solutions diverses de composition et de densité et qui sont en équilibre chimique et osmotique. Si la concentration de la liqueur résorcinique est faible, la solution de résorcine aqueuse dans l'albuminoïde pourra être solide (gélatineuse); dans le cas contraire elle sera liquide, et l'on obtiendra alors, au microscope, des gouttes oléagineuses.

β) $K = \frac{1}{K'}$. — Attendu que d'après cette égalité la dissolution de résorcine aqueuse dans l'albuminoïde et celle de l'albuminoïde dans la résorcine aqueuse auraient même composition et par conséquent même densité, elles ne sauraient exister séparément. On obtiendra une solution homogène.

La concentration de la liqueur résorcinique pour laquelle, à une température donnée $K = \frac{1}{K'}$ peut être appelée *concentration critique*. La température à laquelle pour une concentration donnée $K = \frac{1}{K'}$ est la *température critique*.

Conclusions. — Certaines substances appartenant au groupe des

albuminoïdes et dont l'affinité chimique pour l'eau se manifeste par la faculté dont elles sont douées de gonfler dans ce liquide, présentent également une grande affinité pour les dioxibenzènes et l'hydrate de chloral. En vertu de cette affinité, les corps albuminoïdes dissolvent les solutions aqueuses des substances précitées et d'autre part s'y dissolvent. Dans certaines conditions de concentration et de température, la dissolution de la résorcine ou de l'hydrate de chloral dans la matière protéique provoque la liquéfaction de celle-ci. Dissolution et liquéfaction sont ici des phénomènes physiques, réversibles. L'albuminoïde peut être récupéré intact.

En outre de l'intérêt que présente le phénomène de liquéfaction réversible pour la science physico-chimique, il pourra, croyons-nous, trouver des applications dans les recherches de microchimie biologique (4).

La rédaction du présent travail était terminée lorsque nous avons pu prendre connaissance du dernier mémoire de M. Bütschli sur les « structures » (2). Dans ce beau travail, plein d'aperçus féconds et d'expériences ingénieuses, nous trouvons la description de deux expériences dont les résultats se rapportent directement aux phénomènes que nous venons d'étudier. En voici le très succinct résumé.

1° *Précipitation par l'alcool d'une solution de gélatine* (op. cit., p. 54). — La gélatine β (identique à la *gélatoze* de MM. Dastre et Floresco) (3) est une modification de la gélatine, caractérisée en ce que ses solutions dans l'eau ne se prennent pas en gelée par le refroidissement. En additionnant d'alcool une solution de cette gélatine, M. Bütschli a obtenu un précipité de fines gouttelettes confluant au fond du vase en un liquide brunâtre.

2° *Précipitation par l'alcool d'une solution de gomme arabique* (p. 59). — Ici encore, il s'est formé un précipité de petits globules très lentement confluant en gouttelettes vacuolisées. M. Bütschli n'a pas donné la théorie de ces phénomènes. Il nous paraît évident que les précipités obtenus par l'éminent professeur de Heidelberg sont de la gélatine et de la gomme arabique *liquéfiées* par l'eau alcoolisée. L'alcool aqueux joue ici le rôle que remplissent dans nos expériences la résorcine aqueuse ou la solution d'hydrate de chloral.

1. M. TSVETT, Sur la matière colorante des feuilles. *C. R.*, t. 129, p. 907.

2. O. BÜTSCHLI, *Untersuchungen über Struktur u.* Leipzig, 1898.

3. DASTRE et FLORESCO, *Comptes rendus*, 1895, t. 71, p. 615.

BIBLIOGRAPHIE

Les sucres et leurs principaux dérivés; par **M. MAQUENNE**, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. Carré et Naud, éditeurs.

Personne n'était plus autorisé que M. Maquenne pour écrire l'histoire des matières sucrées. Est-il nécessaire de rappeler ses mémorables recherches sur l'inosite et la perséïte? Sans les grandes ressources matérielles, sans l'assistance de nombreux préparateurs qui ont permis aux chefs de laboratoires allemands de réaliser des ensembles de recherches considérables, M. Maquenne a pu faire de belles découvertes qui l'ont fait connaître au moins autant à l'étranger qu'en France. Il a exploré personnellement toute l'étendue de ce domaine constitué par les *sucres et leurs principaux dérivés*. En outre, tenu constamment au courant des progrès de la science, particulièrement dans cette direction, il réunissait toutes les conditions pour écrire une œuvre ayant à la fois les qualités d'érudition et d'originalité qui la caractérisent. La netteté dans les idées et dans l'exposition, l'esprit critique bienveillant mais sagace du savant se retrouvent dans la classification des différents chapitres, ainsi que dans l'étendue relative des développements accordés aux données acquises et souvent contrôlées par l'expérience vis-à-vis des publications auxquelles manque encore cette consécration. Les recherches de Fischer sont naturellement largement exposées. Les découvertes de Tanret, de Bertrand, les méthodes de Wohl, de Fenton et Jackson pour la dégradation des matières sucrées sont également traitées. Le livre « Les Sucres et leurs principaux dérivés » est un excellent Traité, écrit par celui qui devait l'écrire et comme l'on pouvait penser qu'il saurait l'écrire. L.-J. SIMON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1900.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. COSTE, préparateur à la Faculté des sciences, 30, rue Monsieur-le-Prince.

Sont nommés membres non résidents :

M. LABORDE, pharmacien des hôpitaux de Toulouse;

M. VOISIN, pharmacien de 1^{re} classe, à Noyon (Oise).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DESFONTAINES (Marcel), 16, quai de la Mégisserie, présenté par MM. HALLER et BLANC;

M. SAZERAC (Robert), licencié ès sciences, 55, rue Claude-Bernard, présenté par MM. BERTRAND et LECARME.

Est proposé pour être membre non résident :

M. HABEL, docteur ès sciences, Université de Genève, présenté par MM. Ph. GUYE et Amé PICTET.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach;

La Revue médico-pharmaceutique, publiée sous la direction de Pierre Apery.

Vorlesungen über theoretische and physikalische chemie, de J. H. van't Hoff (3^e fascicule);

Separat abdruck aus der chemischer Zeitung, publié sous la direction du Dr G. Krause, à Cöthen;

M. BOUGAULT a déposé un pli cacheté à la date du 23 mars.

MM. MOUREU et R. DELANGE ont déposé un pli cacheté à la même date.

M. BERTHELOT est élu président d'honneur.

M. A. GAUTIER présente le modèle du four qu'il a utilisé pour étudier les combinaisons gazeuses, il en montre les différents avantages.

M. Daniel BERTHELOT indique les avantages qu'offre l'électricité pour le chauffage de précision dans les laboratoires. Il a été amené à s'en servir par l'application d'une méthode nouvelle qu'il a proposée pour la mesure des températures. La seule grandeur physique qui permette actuellement de calculer la température en valeur absolue est la variation de densité par échauffement des gaz dits autrefois permanents (air, azote, hydrogène, etc.). Au lieu d'évaluer cette variation de densité en mesurant le changement de volume ou de pression de la masse gazeuse, comme dans la méthode classique du thermomètre à air, l'auteur l'évalue par le retard qu'elle imprime à la vitesse de la lumière; ce retard se mesure avec précision, grâce au phénomène des interférences. Cette méthode permet donc de prendre la température d'une masse gazeuse par le simple examen d'un rayon lumineux qui l'a traversée, sans s'astreindre à l'enfermer dans une enceinte de dimensions invariables. L'auteur a ainsi trouvé pour le point de fusion de l'or $1,064^{\circ}$; pour le point de fusion de l'argent 962° ; pour le point d'ébullition du zinc 920° .

Dans ces expériences, il a fallu maintenir la température d'une colonne gazeuse rigoureusement invariable sur une longueur de 10 cm. à 15 cm. Pour y arriver, M. D. Berthelot a eu recours au chauffage de tubes en terre réfractaire ou en porcelaine par une spirale de platine incandescent, procédé déjà employé avec succès par divers physiciens. L'enroulement des fils se fait à froid sans difficulté; mais pour éviter que les spires ne se déplacent par suite de la dilatation, on peut les placer dans des rainures spécialement ménagées à cet effet, comme dans les grands modèles que l'auteur présente à la Société; ou bien, plus simplement, les recouvrir d'une pâte de kaolin que l'on fait cuire par le passage du courant électrique et qui, en devenant adhérente au tube, empêche les fils de se déranger. Les fils de platine peuvent être remplacés par des fils de nickel; ces fils s'oxydent très peu même vers $1,100^{\circ}$, car ils sont préservés du contact de l'air par les fils

d'amiante ou la pâte de kaolin et de magnésie qu'on place autour du système pour le garantir contre le refroidissement.

On peut construire des fours à creuset d'une manière analogue.

Ces fours introduisent dans l'obtention des températures toute la précision des mesures électriques. Ils permettent d'obtenir n'importe quelle température, de la retrouver sans tâtonnements, de la maintenir constante presque indéfiniment, de l'augmenter ou de la diminuer à volonté. Ils offrent l'avantage de ne pas dégager de gaz et de ne produire qu'un rayonnement assez faible, ce qui permet de les installer dans toutes les pièces d'un laboratoire.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 22, FÉVRIER 1900.

Présidence de M. GUNTZ.

M. BOUVEAULT a condensé l' α -méthylcyclopentanone, dont il a récemment indiqué la préparation, avec l'acétone ordinaire, en présence d'éthylate de sodium et d'alcool absolu. Il a obtenu un liquide huileux, bouillant à 81-83° sous 10 mm. et qu'il a identifié avec la phorone de l'acide camphorique, au moyen de son oxime $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{AzOH} + \text{H}_2\text{O}$ qui fond à 115° et d'un dérivé bibromé $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{O}$ qui fond à 48°. Il a ainsi réalisé la synthèse de la phorone du camphre.

M. MINGUIN est arrivé à dédoubler le benzylidène-camphre racémique en se servant de la méthode de sursaturation de Gernez. Cessation d'une dissolution sursaturée de racémique dans le toluène par un composant actif. Il obtient de la sorte des cristaux orthorhombiques très nets de droit et de gauche. Les cristaux racémiques appartiennent au système monoclinique. (*C. R.*, t. 122, p. 1546). Il a réussi à tirer une certaine quantité de ces cristaux droits et gauches en se servant de la méthode de corrosion (*C. R.*, t. 123, p. 1335. *Bull. Soc. chim.*, t. 21-22, p. 325) qui lui permet de distinguer nettement les deux benzylidène-camphres actifs. Le pouvoir rotatoire de ces cristaux de dédoublement est inférieur à celui des deux benzylidène-camphres préparés directement. Il en

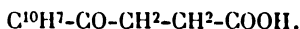
est de même presque toujours du point de fusion. Ceci est dû à l'isomorphisme des deux composants actifs. Dans un même cristal, il existe du droit et du gauche non racémisé. Les figures de corrosion nous montrent en effet quelquefois sur un même cristal, des plages droites et des plages gauches. M. Minguin ajoute qu'on pourrait peut-être envisager le pseudomorphisme et le racémisme comme des phénomènes du même genre.

M. P. Th. MULLER a appliqué aux nouveaux nombres très exacts de Kohlrausch et Maltby (*Acad. de Berlin* 1899, p. 669) sur la conductibilité moléculaire de certains sels monovalents, la formule $\mu = \mu_{\infty} - A\sqrt{v}$ indiquée l'an dernier dans ce *Bulletin*, t. 21, p. 325) et où $\alpha = \sqrt{2} - 1 = 0,41421$. Les dilutions sont prises à partir de $v = 100$ lit. et au-dessus. On a laissé de côté les deux dilutions extrêmes $v = 5,000$ et $v = 10,000$ que Kohlrausch soupçonne entachées d'erreurs systématiques dues aux impuretés inévitables de l'eau. Sauf un seul cas (KAzO^3), la formule représente fidèlement les expériences de Kohlrausch et Maltby; les différences sont inférieures aux erreurs expérimentales pourtant très petites (environ 1/4000). Même la dilution 5,000 est encore donnée à 1/1000 près. Voici la valeur de μ_{∞} et de A pour les divers sels étudiés (à 18°).

	KCl.	NaCl.	LiCl.	KAzO ³ .	NaAzO ³ .	LiAzO ³ .
μ_{∞}	130,400	109,322	99,187	127,031	105,754	95,451
A	53,834	49,544	47,823	59,177	51,061	46,484

Le coefficient A présente pour KAzO^3 une valeur insolite qui indique peut-être une erreur systématique. On remarquera que la formule permet de déterminer avec une grande précision les valeurs de μ_{∞} des sels précités.

M. DAVIS en étudiant l'action de l'anhydride succinique sur la naphthaline en présence de chlorure d'aluminium, a isolé un produit qui n'est autre que l'acide naphtène-butanonoïque ou β -naphtoylpropionique:



Ce corps se présente en aiguilles jaune sale, légèrement solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 169°.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 4 AVRIL 1900.

Présidence de M. BOUVEAULT.

M. P. Th. MULLER commence par exposer à la Société le principe de la méthode des volumes moléculaires de J. Traube. M étant le poids moléculaire d'un corps liquide et d sa densité, on a, d'après Traube : $V = \frac{M}{d} = \alpha + C$; α est une somme algébrique de coefficients atomiques positifs et de coefficients négatifs dépendant des liaisons et des noyaux, et C un covolume, le même pour toutes les molécules. M. Muller démontre que le coefficient d'association α est égal à $\frac{C}{V - \alpha}$, et qu'il n'est pas donné par la formule empirique proposée par Traube (*Samml. chem. Vorträge*, 1899, p. 295). Le coefficient d'association ainsi calculé concorde bien avec celui déduit de la théorie de Ramsay et Shields. Les vérifications portent principalement sur les nitriles et les cétones étudiés par MM. Dutoit et Friedrich. (*Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 19, p. 330). Les coefficients α sont ceux de M. Traube sauf celui de Az qui est égal à 7. Dans le même ordre d'idées, M. Th. Muller a calculé à l'aide des nombres de M. Ramsay (*Zeit. physick. Ch.*, 1894, t. 15, p. 115) et de la formule des équilibres chimiques, quels sont, dans divers intervalles de température compris entre 0° et 140°, le nombre de molécules d'eau associées et la chaleur d'association des molécules doubles. La quantité de chaleur absorbée par la dissociation des molécules doubles croît avec la température. Ce fait explique l'augmentation de la chaleur spécifique de l'eau. L'examen des nombres permet, jusqu'à un certain point, de rendre compte du minimum que présente la chaleur spécifique de l'eau à 60°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 62. — Four à températures fixes se réglant à volonté;
par M. Armand GAUTIER.**

Au cours de mes recherches sur les combinaisons gazeuses (1), j'ai été conduit à construire un four permettant de maintenir constantes, à des degrés pouvant varier à volonté, les températures où l'on peut faire réagir les gaz entre eux ou sur diverses combinaisons métalliques ou organiques. Cet appareil destiné, je crois, à devenir un instrument courant dans nos laboratoires, permet, grâce aux moyens dont dispose généralement le chimiste, c'est-à-dire avec le chauffage au gaz et même au pétrole, d'opérer à des températures connues, et régulièrement variables, les réductions, oxydations, dissociations et généralement toutes les réactions qu'il est difficile de régler et de mesurer aux températures supérieures à celles du mercure ou du soufre bouillants. Grâce à lui, j'ai pu, pendant des heures, maintenir presque constantes des températures de réaction pouvant varier à volonté depuis 150° jusqu'à 1300° et même au delà.

Ce four est tubulaire (*fig. 1*), mais il est facile de lui donner la forme d'un four à moufle. Il est construit en fer doux et terre réfractaire. Il se compose de deux parties : l'une, qui en constitue le fond, est une gouttière d'argile semi-cylindrique, faite d'une seule pièce ; l'autre est formée de briquettes mobiles, comme celles d'une grille à analyse organique, briquettes pouvant se rabattre dans un sens perpendiculaire à l'axe du four dont elles forment les parois latérales et supérieures. La rigole semi-cylindrique en argile, qui forme le fond du four, est soutenue extérieurement par une tôle épaisse, qui en épouse le contour et qui est munie de quatre pieds métalliques arqués portant tout l'appareil. Cette garniture de tôle est terminée à ses deux bouts par deux plaques circulaires, perpendiculaires à l'axe du four qu'elles limitent à l'avant et à l'arrière. Elles sont percées en leur centre de deux

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 2^e sér., t. 13, p. 1, et surtout *C. R.*, t. 122, p. 566, Sur l'union de l'hydrogène à l'oxygène à températures relativement basses (En collaboration avec M. H. Hélier).

ouvertures, pour laisser passer le tube à chauffer, et portent deux tringles, parallèles à l'axe du four, sur lesquelles viennent s'appuyer, quand on veut ouvrir latéralement l'appareil, les briquettes mobiles qui en forment les parois. Deux bandes de fer, reliant par le haut les deux plaques circulaires limitant le four à ses deux bouts, laissent entre elles une rigole ouverte parallèlement à l'axe, rigole sur laquelle vient se poser la cheminée mobile en tôle, et munie d'un opercule, qui couronne tout l'appareil.

Le fond de la gouttière semi-cylindrique formant la base du four est percé de 24 trous : 12 d'un côté, 12 de l'autre. Par ces trous

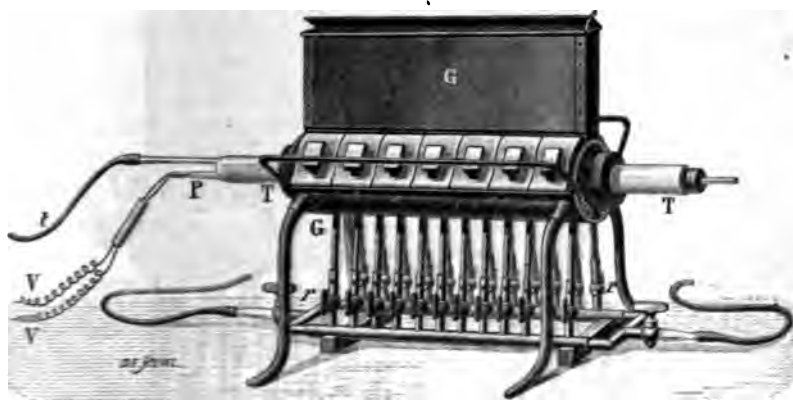


Fig. 1. — Four avec son tube et son pyromètre Le Chatelier P.

pénètrent les extrémités de 24 brûleurs Bunsen, placés non pas tout à fait au-dessous, mais un peu latéralement et dirigés d'une façon légèrement convergente vers l'axe du four. La flamme de ces brûleurs vient frapper sur les côtés et en bas un manchon mobile A (fig. 2 et 3) de 1 centimètre d'épaisseur, manchon en fer forgé placé suivant l'axe du four et de même longueur que lui. Ce manchon repose par ses deux bouts sur deux petites pièces d'argile posées chacune à l'intérieur de la gouttière d'argile et à ses deux extrémités : elles maintiennent le manchon de fer à 1 ou 5 environ du fond de la gouttière. Ainsi posé, le manchon n'est, par aucun de ses points, en contact avec les armatures métalliques du four et ne touche même que par ses deux bouts aux petits supports d'argile.

Après avoir été mises en place et rabattues sur la rigole de métal portant la cheminée, les briquettes constituant les parois latérales du four forment autour du manchon le fer intérieur A un

conduit tubulaire dans lequel s'engagent les flammes des brûleurs, qui s'échappent ensuite par le haut. C'est dans cet épais manchon métallique A que s'engage le tube T de verre, de porcelaine ou de grès, la nacelle, le vaisseau quel qu'il soit, à chauffer. S'il s'agit d'un tube, il est soutenu aux deux extrémités du four par deux anneaux mobiles en argile, posés sur deux rigoles semi-circulaires en tôle rivées extérieurement à la garniture métallique. Le tube à

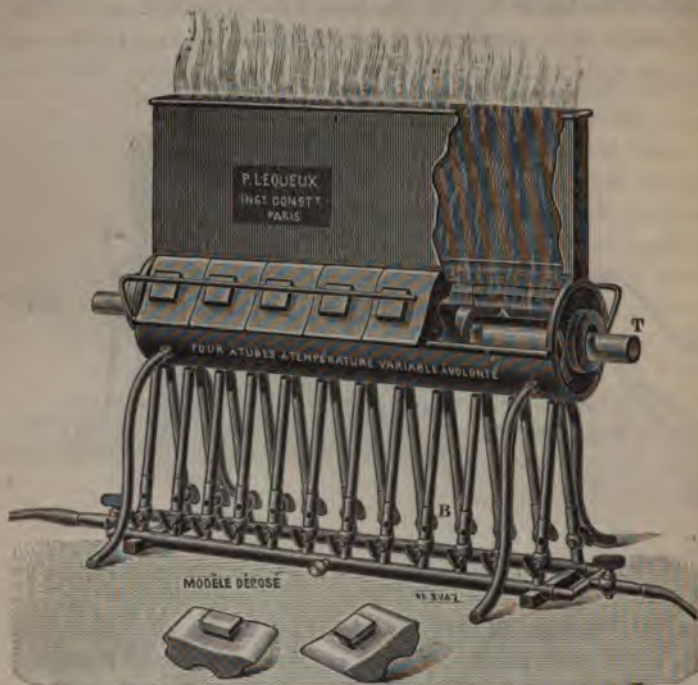


Fig. 2. — Four en marche, rompu pour montrer le dispositif de ses pièces intérieures.

chauffer passe donc concentriquement, suivant l'axe du manchon de fer épais qu'il ne touche nulle part. Pour plus de précautions, on bouche, à l'entrée et à la sortie, avec de l'amiant tassée l'espace annulaire existant entre le tube de porcelaine et le manchon de fer.

Lorsqu'on veut se servir de l'appareil comme d'un four à moufle, pour chauffer soit un ballon, soit tout autre récipient terminé à l'une de ses extrémités par une partie tubulaire plus étroite destinée soit à recueillir, soit à faire pénétrer des gaz, on engage ce récipient dans le manchon de fer ci-dessus décrit, après avoir eu

le soin d'en fermer l'autre bout par de l'amiante gâchée avec un peu de plâtre.

Pour chauffer le four, le gaz, après être passé dans un bon régulateur de pression, est lancé par les deux extrémités de la rampe dans les brûleurs B (fig. 2), qu'on ouvre plus ou moins ou qu'on n'allume que de deux en deux becs, si l'on n'a pas besoin de hautes températures. Les flammes s'écrasent latéralement (fig. 3) et vont lécher par le bas le tube de fer A, qu'elles contournent, puis, avant d'arriver à la cheminée de l'appareil, repassent de nouveau en haut

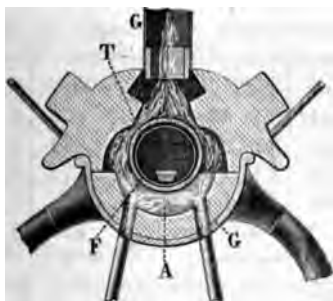
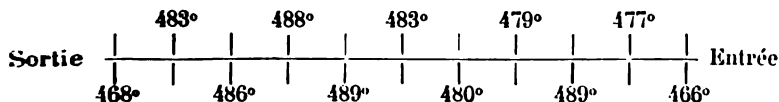


Fig. 3. — Coupe du four perpendiculairement à l'axe.

au contact du manchon de fer, sur lequel elles sont ramenées, grâce à la coupe des briquettes qui, à leur partie supérieure, viennent presque toucher ce manchon, comme le montre la figure 3 représentant une coupe suivant un plan perpendiculaire à l'axe du four.

Cette répartition des flammes, mais surtout la grande conductibilité de l'épais manchon de fer isolé de tout contact métallique et servant, pour ainsi dire, de volant de chaleur, maintiennent une température à peu près constante dans toutes les parties internes de la partie métallique du four et *a fortiori* dans le tube de porcelaine ou les récipients qui y sont placés.

Du reste, voici, parmi les vérifications que j'ai faites, quelques nombres observés dans cet appareil avec l'aide de M. Hélier, au pyromètre Le Chatelier, à une température de 483° environ. Les déterminations ont été faites de 2 en 2 centimètres sur toute la longueur du tube de porcelaine comprise dans le manchon de fer.



Ainsi, sauf aux deux bouts, à l'entrée et à la sortie, les différences extrêmes de température ont été de $\pm 6^\circ$.

Ces mêmes différences, presque insignifiantes à ces températures déjà élevées, s'observent quand on porte le tube au rouge et même au rouge vif.

Toutefois, quand on veut entretenir plusieurs heures ce four à une température à peu près invariable, il est nécessaire de faire passer les gaz de chauffage qui arrivent aux brûleurs et qui ont déjà traversé la cloche régulatrice du laboratoire, dans un second régulateur de pression un peu sensible.

Voici quelques données qui montrent que les températures peuvent être maintenues presque constantes durant longtemps :

<i>Température de 200° environ.</i>	<i>Température du rouge sombre.</i>	<i>Température du rouge vif.</i>
11 h. 38 m. 204°	3 h. 18 m. 674°	5 heures 779°
11 h. 55 m. 202	3 h. 26 m. 672	5 h. 13 m. 782
12 h. 12 m. 202	3 h. 47 m. 677	5 h. 31 m. 784
12 h. 55 m. 202	4 heures 676	5 h. 55 m. 783
1 h. 12 m. 202	4 h. 25 m. 677	6 h. 15 m. 785
1 h. 42 m. 202		
2 h. 20 m. 197		
2 h. 55 m. 197		

Les températures peuvent se maintenir à peu près constantes dans cet appareil, du moins aux heures de travail, de 8 heures du matin à 4 ou 5 heures du soir. Elles montent légèrement quand la pression du gaz de la Ville augmente beaucoup; mais, même à 1000°, avec un peu de surveillance, les variations ne dépassent pas 20 à 30°.

Quant à la dépense de gaz, je me suis assuré que pour entretenir à 1000° un four de 25 centimètres de long, on n'en emploie pas au delà de 1 mètre cube par heure.

Lorsque, dans mes recherches, j'ai été tenu de chauffer mes appareils, durant des journées entières et à des températures presque constantes, tout en ne disposant que d'une installation sommaire et dans des lieux qui, tels que les hautes montagnes ou la pleine mer, ne comportaient pas l'usage du gaz de houille, j'employais une variante du four que je viens de décrire. Les brûleurs Bunsen étaient remplacés par une rampe de becs Prinus au pétrole, becs qui donnent une chaleur intense en brûlant complètement les hydrocarbures. Les flammes frappent alors directement le tube métallique formant volant de chaleur et destiné à chauffer lui-même le tube de porcelaine qui le parcourt intérieurement et où se fait la réaction; elles contournent ensuite et enveloppent le

tube de fer, grâce à une garniture de forte tôle, formant au-dessus de ce tube une sorte de voûte revêtue intérieurement d'une épaisse toile d'amiante qui arrive, par le haut, à toucher presque le manchon de fer. Les flammes s'échappent ensuite par la cheminée placée au-dessus. Avec cet appareil, j'ai pu, à une altitude de 2400 mètres, dans les Pyrénées, entretenir nuit et jour mes tubes à oxyde de cuivre à une température à peu près fixe d'environ 700°.

Je crois que l'appareil que je viens de décrire peut rendre de réels services. Il est peu de cas où la connaissance et la constance des températures de réaction soient indifférentes. Pour maintenir cette température suffisamment fixe dans notre appareil, il suffit d'un bon régulateur de pression; un pyromètre Le Chatelier PV (fig. 1), porté par une baguette de porcelaine, munie de deux rigoles latérales parallèles, laissant passer les fils, permet de déterminer en chaque point et aussi souvent qu'on le veut, les températures ambiantes de la moufle métallique que l'on chauffe.

N° 63. — Etude thermique de l'acide protocatéchique ou dioxybenzoïque. Influence des oxhydriles phénoliques; par M. G. MASSOL.

L'acide protocatéchique que l'on trouve dans le commerce est très impur; j'ai dû purifier ce produit par cristallisation fractionnée, transformation en sel de potasse, décoloration par le noir animal, décomposition du sel par l'acide sulfurique, dissolution de l'acide dans l'éther et nouvelles cristallisations. L'acide protocatéchique est alors en belles aiguilles prismatiques jaune vif, groupées en mamelons arrondis et fondant à 199°.

L'essai acidimétrique fait avec une solution normale de soude et sans addition d'aucun réactif indicateur a donné un premier virage net jaune d'or un peu avant l'addition d'une molécule d'alcali ($0^{\text{mol}},88$ à $0,90$), puis la liqueur se fonce peu à peu, chaque goutte d'alcali produit une coloration rose et un deuxième virage rouge vineux se produit assez nettement par une deuxième molécule d'alcali.

En ajoutant de la phénol-phtaléine, l'on aperçoit d'abord le premier virage jaune d'or, puis la phénol-phtaléine rougit après addition de $1^{\text{mol}},5$ de base.

Enfin avec le tournesol le virage se fait pour 2 moléc. d'alcali.

Ces diverses réactions montrent l'influence des oxhydriles phénoliques sur l'acidité générale de la molécule, il est cependant assez curieux de constater que les chaleurs de neutralisation sont

sensiblement plus faibles que celles que fournissent les acides méta et para-oxybenzoïques qui renferment un oxhydrile de moins.

	A. méta- oxybenzoïque (1 : 3).	A. para- oxybenzoïque (1 : 4).	Acide protocatéchique (1 : 3 : 4).
	Cal	Cal	Cal
1 ^{er} NaOH	+13,0	+12,7	+12,9
2 ^e NaOH	+ 8,4	+ 8,8	+ 7,6
3 ^e NaOH	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,1
Chaleur de neut. totale.....	+22,1	+22,2	+20,6

Chaleur de dissolution dans l'eau. — La chaleur de dissolution de l'acide hydraté a été déterminée par M. Berthelot; $C^7H^6O^4, H^2O$ (172 gr. dans 40 lit.) à $17^\circ = -7^{cal}, 1$. J'ai préparé l'acide anhydre par dessiccation à l'étuve à 100° , la chaleur de dissolution (*pm* = 154 gr. dans 18 lit. à 17°) est $-5^{cal}, 82$.

Chaleur de formation du sel monosodique. — La neutralisation de 1 mol. d'acide dissous par 1 mol. de soude dissoute a dégagé $+12^{cal}, 94$. La dissolution se colore rapidement en jaune brun au contact de l'air; évaporée dans l'étuve à vide, puis desséchée à 150° , elle donne le sel anhydre. La chaleur de dissolution de ce sel (*pm* = 176 gr. dans 4 lit. à 15°) s'effectue avec un léger dégagement de chaleur $+0^{cal}, 64$.

La chaleur de formation du sel à l'état solide en partant de l'acide et de la base solides, calculée d'après les données ci-dessus est :



Comparaison avec les acides benzoïque et oxybenzoïque. Si l'on rapproche cette chaleur de formation de celles que j'ai obtenues pour les sels correspondants des acides mono-oxybenzoïques (1).

Benzoate de soude.....	+17,40 (B)
Ortho-oxybenzoate de soude.....	+19,15 (M)
Méta-oxybenzoate de soude.....	+17,77 (M)
Para-oxybenzoate de soude.....	+17,79 (M)
Dioxybenzoate de soude.....	+17,69 (M)

l'on constate que les chaleurs de formation des sels sodiques à l'état solide, sont les mêmes pour les acides méta et para-oxy-

(1) Étude thermique des trois acides oxybenzoïques [*Bull. Soc. chim.* (3), 1. 19, p. 249].

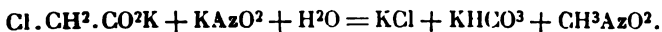
benzoïques et pour l'acide dioxibenzoïque 1 : 3 : 1 (protocatéchique) et qu'elles diffèrent très peu de celle du benzoate de soude.

J'avais déjà conclu de mes expériences sur les acides oxybenzoïques que l'oxhydrile en position ortho (ac. salicylique) renforçait l'acidité de l'acide benzoïque, tandis qu'en position méta et para il n'avait qu'une influence très faible (0^{cal},4 environ), ce qui pourrait permettre de fixer la position de l'oxhydrile par rapport au carboxyle.

Ces résultats sont applicables aux acides dioxibenzoïques; dans l'acide protocatéchique, les deux oxhydriles sont en position méta et para, et leur influence totale sur le carboxyle augmente seulement de 0^{cal},29 la chaleur de formation du sel, tandis qu'elle aurait dû être de 2 Calories si l'un des oxhydriles phénoliques avait occupé la position ortho.

N° 64. — Sur un nouveau mode de préparation des nitrométhanés; par M. V. AUGER.

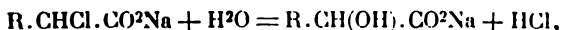
Lorsqu'on fait réagir le chloracétate de potassium sur l'azotite de potassium, en solution aqueuse concentrée, il se produit, lorsqu'on chauffe le mélange, une vive réaction avec dégagement d'acide carbonique, et il distille du nitrométhane :



(Preibisch, *Journ. f. prakt. ch.* (2), t. 8, p. 316).

J'ai voulu voir si cette réaction isolée était susceptible de généralisation et je l'ai d'abord appliquée aux dérivés α bromés des acides de la série grasse.

Quelles sont les conditions les plus favorables à cette réaction? En opérant avec des solutions diluées, la réaction d'hydrolyse :

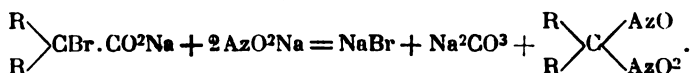


est prédominante, et le rendement en dérivé nitré est presque nul; on parvient à la rendre moins sensible par l'emploi de solutions concentrées et d'un fort excès d'azotite, en général 2 molécules au lieu d'une. Le rendement augmente alors, mais sans dépasser jamais 50 0/0; de plus, avec les acides gras à poids moléculaire élevé, le sel α bromé se relargue sous l'influence de la solution concentrée de l'azotite, une mousse abondante se produit dès le début de la réaction, qui ne peut être continuée.

En opérant à sec, en présence de 1 mol. d'eau seulement, les

produits réagissent brusquement l'un sur l'autre en produisant une déflagration qui porte la masse au rouge et fond le ballon ; il est donc impossible d'annuler l'influence de l'eau en excès. Une autre cause de diminution des rendements est l'instabilité du nitrométhane formé, dans le milieu qui lui donne naissance. En effet, ces dérivés sont attaqués par les solutions alcalines à chaud, et s'ils ne sont pas éliminés par distillation, au moment même de leur formation, ils se détruisent au contact de la solution de carbonate de sodium qui reste dans le ballon. Il est donc nécessaire d'opérer aussi rapidement que possible et de surchauffer légèrement les parois du ballon à distiller pour éviter le reflux du produit formé.

Les acides α bromés à chaîne normale m'ont ainsi fourni les nitrométhanés correspondant à l'homologue inférieur, par suite de la perte de CO^2 ; mais si l'on opère avec des acides dans lesquels le brome est placé sur un carbone tertiaire, on n'obtient que le pseudonitrol correspondant, et avec de très faibles rendements. La réaction peut s'exprimer comme suit :



On conçoit facilement que les rendements soient faibles, les pseudonitrols étant très instables à l'état fondu et ne se formant dans cette réaction que vers 70° environ. Il n'a jamais été observé de formation de nitrométhane dans cette réaction.

Acide α bromopropionique et azotite de sodium. — 20 gr. d'acide sont saturés par une solution à 20 0/0 de carbonate de potassium, en présence de phthaléine ; on ajoute alors 20 gr. d'azotite de sodium, et le liquide formant environ 100 cc. est introduit dans un ballon à distiller de 250 cc., dont le tube adducteur est soudé très bas pour permettre une rapide distillation. Vers 100 cc. la réaction commence ; on éloigne la flamme et continue la distillation après l'apaisement de la première réaction. Lorsqu'il ne passe plus de gouttes huileuses, on décante l'huile distillée, qu'on sèche sur le chlorure de calcium et rectifie. Rendement 50 0/0 de la théorie.

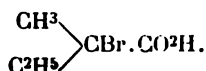
Acide α -bromobutyrique normal. — $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$. — En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient le nitropropane avec 45 0/0 du rendement théorique.

Acide α -bromo-isobutyrique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \diagup \end{array} \text{C} \text{Br} \cdot \text{CO}^2\text{H}$. — Aussitôt qu'on commence à chauffer la solution du sel de sodium avec l'excès d'azotite, on voit se produire une belle coloration bleue. A la dis-

tilation, on voit passer une huile bleue qui se concrète rapidement en se décolorant et qu'il a été facile d'identifier, par le point de fusion, avec le pseudonitrol isopropylique $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{AzO} \end{matrix}$. Le rendement n'a été que de 18 0/0 de la théorie, et ne s'élève pas si l'on opère en présence d'un courant de vapeur d'eau ou si l'on agite le produit de la réaction, sans distiller, avec de l'éther ou du benzène, pour dissoudre le pseudonitrol formé.

Acides bromo-isovalériques. — L'acide qui a servi à la préparation des dérivés bromés était l'acide isovalérique du commerce, provenant de l'oxydation de l'alcool amylique. Il contenait, par conséquent, de l'acide actif. Après bromuration, le mélange des bromoacides s'est pris en masse cristalline; on a essoré à fond les cristaux et fait réagir à part, sur l'azotite, l'acide bromé solide

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$ et la partie liquide, contenant du



Le premier m'a fourni, en opérant comme d'habitude, le nitro-isobutane; le rendement a été très peu satisfaisant : 20 0/0 seulement.

La portion huileuse des acides bromés soumise à l'action du nitrite, après neutralisation, donne par chauffage un liquide bleu et laisse passer à la distillation une petite quantité de β -butylpseudonitrol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{AzO} \end{matrix}$, qui a été identifié par son point de fusion : 58°. Le rendement a été extrêmement faible : 50/0 environ.

Acide α -bromoheptylique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^4\text{CHBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$. — La solution concentrée du sel de potassium est additionnée de 3 mol. de nitrite de sodium; la solution doit être chauffée dans un ballon de volume quadruple, et l'on éloigne le feu dès que la réaction commence, pour éviter une mousse trop abondante. Le rendement est d'environ 25 0/0. On arrive à l'augmenter jusqu'à 35 0/0, en opérant dans le vide, sous 100 mm. environ, et en faisant passer, pendant la distillation du nitro, un courant de vapeur d'eau. Il est nécessaire de rectifier le produit brut dans le vide, car il s'altère toujours un peu à pression ordinaire. Le nitrohexane ainsi obtenu doit être identique à celui que Worstall a préparé en oxydant l'hexane (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 202). Le nitrohexane de Worstall bout à 180-183°; le mien à 178-181° (non corr.) et à 78-80° sous 15 mm. La densité à 0° est 0,953. Le dosage d'azote a fourni

Az 11, 5 0/0, théorie 10,90. Le liquide restant dans le ballon se sépare en deux couches : la couche supérieure est formée d'oxyheptylate alcalin insoluble dans l'excès d'azotite ; après purification, on peut obtenir, par cristallisation dans la ligroïne, l'acide α -oxyheptylique, en superbes paillettes nacrées, fusibles à 65°, comme l'indique Ley, et non pas 60°, comme l'a dit Helms.

Acide α -bromopalmitique. — Tous les essais faits avec cet acide ont échoué. D'une part, le sel potassique de cet acide est peu soluble dans l'eau et insoluble dans la solution d'azotite, et d'autre part le nitro dérivé formé doit avoir un point d'ébullition très élevé et être difficile à entraîner à la vapeur d'eau. D'ailleurs, une mousse abondante se produit aussitôt qu'on chauffe et fait déborder le liquide, quel que soit le volume du ballon employé.

J'ai l'intention d'essayer l'action de l'azotite de sodium sur les sels d'acides bromés en β ou γ , pour voir si, d'une part, l'échange de Br contre AzO^3 se produira, et, d'autre part, si le produit nitré obtenu gardera son groupe CO^2H , au lieu de perdre CO^2 .

(Travail fait au laboratoire de 3^e année de l'Enseignement pratique de chimie appliquée.)

N° 65. — Sur l'oxyde du diphenylméthanol ;
par **M. V. AUGER.**

L'éther oxyde du diphenylméthanol
$$\begin{array}{c} (\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{CH} \\ >\text{O} \text{ a été obtenu} \\ (\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{CH} \end{array}$$

d'abord par Linnemann (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 133, p. 6) en soumettant le benzhydrol à une longue ébullition. Plus tard Zagumeny l'obtient en chauffant le benzhydrol à 180° avec l'acide sulfurique au 1/5°. Enfin Friedel et Balsohn, en soumettant le diphenylbromométhane à l'action de l'eau bouillante, obtinrent un mélange de benzhydrol et de son éther oxyde.

Les choses restèrent en l'état jusqu'en 1879. A cette époque Thörner et Zincke firent paraître un important travail sur la benzopinacone et démontrèrent, entre autres choses, que celle-ci chauffée à son point de fusion, se décompose quantitativement en benzophénone et benzhydrol. Puis, étudiant de plus près cette réaction, ils s'aperçurent que, lorsqu'on décompose d'assez fortes quantités de benzopinacone, il se dégage des bulles de vapeur d'eau, provenant évidemment d'une déshydratation du produit, et ils isolèrent une troisième substance formée dans cette scission : c'était l'oxyde du benzhydrol. Sa réaction de formation semble très simple puis-

qu'il se forme dans des conditions où le benzhydrol se déshydrate. Ces chimistes, après avoir étudié cet oxyde, arrivèrent à la conclusion inattendue que la formule qui lui avait été attribuée jusqu'ici devait être diminuée de H^2 ce qui en faisait un oxyde dérivé du

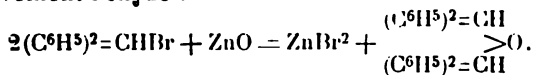
tétraphényléthane $(C^6H^4)_2=C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$. Ils se basèrent sur ce fait que le

soi-disant oxyde du benzhydrol, chauffé à douce température avec le chlorure d'acétyle, se transforme quantitativement en β -benzopinacoline $(C^6H^5)_2 \equiv C-CO-C^6H^5$.

Or, la benzopinacone, par perte d'eau, l' α -benzopinacoline par migration, produisent la même réaction, de sorte que ce produit était un isomère de l' α et de la β -benzopinacoline. Quant à la réaction de formation de ce produit, ils supposèrent qu'un produit de réduction, peut-être du diphénylméthane, s'était formé en même temps, mais ils n'isolèrent pas ce produit de réduction (*D. ch. G.*, t. 11, p. 1398).

J'ai repris ce travail évidemment incomplet et contradictoire : si l'oxyde de benzhydrol doit être formulé avec $2H$ en moins difficiles à déterminer par l'analyse immédiate, l'étude de sa formation en partant du bromodiphénylméthane ou du benzhydrol doit amener la découverte de produits plus hydrogénés ou possédant O en moins, formés en même temps. J'ai d'abord répété l'expérience de Friedel et Balzohrn et constaté que, dans la décomposition du diphénylméthane bromé par l'eau, il se formait de l'oxyde et de l'hydrol, à l'exclusion de tout autre produit secondaire.

J'ai ensuite préparé l'oxyde en employant une méthode qui ne permet aucun doute sur la nature du produit formé : en dissolvant le bromure dans la ligroïne, le benzène ou le sulfure de carbone, et traitant à froid ces solutions par l'oxyde de zinc, on obtient quantitativement l'oxyde :



Voici les résultats obtenus : bromure employé 10 gr., oxyde de zinc 5 gr., oxyde de benzhydrol brut $6^{gr},94$ au lieu de $7^{gr},4$ calculés. L'oxyde brut lavé à la ligroïne donne 0.4 de produit huileux à l'odeur de diphénylméthane, le reste est du produit pur, soit au maximum 6 à 70/0 de produits secondaires ; d'ailleurs il est difficile d'obtenir le bromure de diphénylméthane absolument pur. En opérant en solution benzénique, l'oxyde formé est coloré en jaune serin très intense, bien que présentant le point de fusion exact ; je n'ai pas pu me rendre compte de la cause de cette coloration.

Il restait à répéter les expériences de Thörner et Zincke relatives à la transformation de l'oxyde en β -benzopinacoline, en employant de l'oxyde provenant du benzhydrol, du bromure et de la scission de la benzopinacone, ces oxydes paraissant d'ailleurs absolument identiques.

Les réactions qui amènent la transposition de l' α -benzopinacoline en β sont : l'action de l'acide sulfurique au 1/3 à 180°, de l'acide chlorhydrique concentré à 160°, de l'anhydride acétique à 180-200°, du chlorure de benzoyle à l'ébullition, du chlorure d'acétyle à une douce température. Voici les résultats de mes expériences à ce sujet :

L'oxyde chauffé à 180° avec l'acide sulfurique reste absolument inaltéré. Le chlorure d'acétyle réagit à 100° et fournit une huile épaisse constituée par un mélange de chlorure de diphénylméthane et d'acétate de benzhydrol, comme j'ai pu m'en convaincre en suivant la décomposition du chlorure par l'eau qui le transforme lentement en benzhydrol, avec départ d'acide chlorhydrique. A 160-170° le chlorure d'acétyle agit comme à 100°.

L'acide chlorhydrique transforme à 160° l'oxyde en chlorure liquide qui redonne facilement un mélange d'oxyde et de benzhydrol sous l'action de l'eau bouillante.

Nous devons conclure de ces faits que la réaction sur laquelle se sont basés Thörner et Zincke pour changer la formule de l'oxyde de benzhydrol, n'existe pas. Il est assez difficile de s'expliquer comment ces chimistes ont pu commettre une telle erreur; voici, je crois, ce qui pourrait l'avoir causée : lorsqu'on traite l'oxyde par du chlorure d'acétyle commercial, contenant du trichlorure de phosphore, il se produit en quantité variable, une substance blanche, cristalline, presque insoluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud, et dont le point de fusion, d'ailleurs peu net, se trouve dans les environs de 204-211° : or l' α -phénylpinacoline fond à 204-205° et la β à 180°. En analysant cette substance on voit qu'elle est phosphorée; d'ailleurs les chiffres analytiques n'ont conduit à aucune formule nette et le peu de substance obtenue m'a empêché d'en continuer l'étude; ce peut être un éther phosphoré du benzhydrol. Ce qui rend cette opinion vraisemblable, c'est qu'en opérant avec du chlorure d'acétyle pur on n'obtient pas trace de cette substance.

En résumé l'éther oxyde du benzhydrol doit conserver la formule qui lui a été attribuée par Linnemann, Zagumeni, Friedel et Balsuhn.

(Travail fait au laboratoire de 3^e année de l'Enseignement pratique de chimie appliquée.)

N° 66. — Note sur la chloronaphtylamine $C^{10}H^6ClAzH^2$ 1.4; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

Clève (1) a obtenu comme produit principal, en faisant réagir le chlore gazeux sur l'acétyl- α -naphtylamine en solution acétique, une *dichloracétyl- α -naphtylamine* F. 214° et comme produit secondaire un dérivé, probablement *monochloré* F. 184°. Le dérivé dichloré dont il a déterminé la constitution correspond à la *dichloronaphtylamine* $C^{10}H^5Cl_2.Cl.AzH^2$ 1.3.4. En cherchant à préparer ce même dérivé par chloruration de l'acétyl- α -naphtylamine au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique nous avons obtenu après saponification une base qui distillée à la vapeur d'eau et cristallisée plusieurs fois dans la ligroïne fondait à 98°, tandis que son *dérivé acétylé* possédait le point de fusion de 186°,5. L'analyse a montré que cette base est une *monochloronaphtylamine*.

	Calculé.	Trouvé.
Base $C^{10}H^5AzCl$, Cl 0/0	20.00	20.28
Dérivé acétylé $C^{12}H^{10}AzCl$, Cl 0,0..	16.17	16.29

Le point de fusion (98°) de cette base correspond à celui d'une monochloronaphtylamine de constitution indéterminée, décrite par Seidler (2). Il nous a donc paru intéressant d'établir sa constitution. Nous l'avons, dans ce but, transformée en *dichloronaphtalène* par la réaction de Sandmeyer; en opérant avec une base incomplètement purifiée, nous avons obtenu un mélange renfermant outre du dichloronaphtalène, du trichloronaphtalène $C^{10}H^5Cl_3$ 1.2.4 F. 92°, ce qui prouve qu'il se forme dans la réaction un mélange des dérivés monochloré et dichloré; cependant, tandis que dans le procédé de Clève c'est le dérivé dichloré qui constitue le produit principal, dans notre méthode, c'est au contraire le dérivé monochloré qui se forme en majeure partie. La base complètement purifiée, fusible à 98° fournit par la réaction de Sandmeyer un *dichloronaphtalène* distillant avec la vapeur d'eau et possédant un point de fusion 66°, très voisin de celui du dichloronaphtalène 1.4 (67°,5) dont il présente tous les caractères.

La monochloronaphtylamine en question correspondrait par conséquent au dérivé $C^{10}H^6Cl.AzH^2$ 1.4.

Cependant, un produit de cette constitution ayant été décrit

(1) Bull., t. 47, p. 802; 1887 et t. 4, p. 428; 1890.

(2) Bull., t. 32, p. 88; 1879.

autrefois par Atterberg (3) comme possédant le point de fusion 85-86°, nous avons encore tenu à préparer la monochloronaphtylamine 1.4, soit par un procédé qui ne laisse aucun doute sur sa constitution, soit par le procédé employé par Atterberg.

Nous avons donc préparé le chloronitronaphtalène 1.4 en partant de la nitronaphtylamine correspondante dont la constitution est bien connue, ainsi que par nitration de l' α -chloronaphtalène; les dérivés chloronitrés ainsi obtenus fondaient à 85° et nous ont fourni tous deux par réduction la base fusible à 98° après cristallisation dans la ligroïne.

Il est donc bien établi que l'on obtient par chloruration de l'acétyl- α -naphtylamine au moyen de $\text{NaClO}_3 + \text{HCl}$, comme produit principal, la monochloracétyl- α -naphtylamine correspondant au dérivé $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClAzH}^2$ 1.4 et que le point de fusion de cette base est 98° et non 85-86° comme il avait été indiqué précédemment.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Chaleurs spécifiques de quelques substances organiques;
G. FLEURY (*C. R.*, t. 130, p. 437; 12.2.1900). — *Cellulose sèche*; chaleur spécifique = 0,366; *cellulose hydratée* à 70/0 = 0,41; *laine sèche* = 0,393; *laine hydratée* à 11 0/0 = 0,459; *cuir sec* = 0,357; *cuir hydraté* à 16 0/0 = 0,45.

G. ANDRÉ.

Sur un procédé de préparation des arséniures, des antimoineures alcalins et de quelques alliages des métaux alcalins;
P. LEBEAU (*C. R.*, t. 130, p. 502; 19.2.1900). — L'auteur prépare l'arséniure AsNa^3 en chauffant au rouge sombre dans un creuset de fer 75 parties d'arsenic et 150 parties de sodium. On conserve, après refroidissement, dans un flacon sec rempli d'azote, le contenu du creuset qui a la consistance du sodium. On épuise ce produit dans un digesteur de forme spéciale par du gaz ammoniac liquéfié, lequel dissout l'excès de sodium. L'arséniure qui reste se présente sous forme de petits cristaux noirs, brillants, de formule AsNa^3 . On prépare de même SbNa^3 , BiNa^3 , SnNa^4 . Ce procédé est également applicable à la préparation des composés correspondants du

(3) *D. ch. G.*, t. 10, p. 517; 1877.

potassium et du lithium. — L'arsenic ou AsH^3 gazeux ou liquide, lorsqu'ils réagissent sur les métaux alcalins, ne fournissent pas d'arséniures purs et cristallisés.

G. ANDRÉ.

Sur l'iodure d'azote; C. HUGOT (*C. R.*, t. 130, p. 505; 19.2.1900). — Les formules proposées pour l'iodure d'azote varient avec les auteurs. M. Hugot examine de nouveau cette question en opérant à l'aide du gaz ammoniac liquéfié et dosant tous les produits formés. — On refroidit un tube contenant de l'iode sur lequel on fait arriver du gaz ammoniac. Celui-ci se liquéfie et forme avec l'iode un liquide, d'abord noir, puis rouge. Cette coloration disparaît à son tour, en laissant une liqueur à peine colorée en jaune, tandis qu'au fond du tube se déposent de fines aiguilles vert foncé. Si on laisse AzH^3 s'évaporer, on observe les changements inverses. Au-dessous de $+10^\circ$, les cristaux verts sont assez stables; à $+18^\circ$, en vingt-quatre heures, 1 gr. de ce composé disparaît en donnant I, AzH^4I , AzH^3 , Az. La mesure des gaz et le dosage de l'iode conduisent à la formule $\text{AzI}^3.3\text{AzH}^3$. La matière séparée des cristaux verts, ramené à la temp. ordinaire et placée dans le vide, perd AzH^3 et un peu d'azote, sa coloration devient plus intense; donc la proportion d'iode libre augmente; le résidu renferme surtout AzH^4I . On en conclut que, lorsqu'on fait arriver AzH^3 sur I, il se produit : $\text{AzH}^4\text{I}.3\text{AzH}^3$ (iodure d'ammonium ammoniacal de M. Troost) et $\text{AzI}^3.3\text{AzH}^3$. La réaction est incomplète si l'on n'opère pas en présence d'un excès de AzH^3 : le liquide devient alors jaune pâle. — Maintenu à 30° dans le vide, $\text{AzI}^3.3\text{AzH}^3$ perd AzH^3 et laisse un beau corps cristallisé jaune laiton $\text{AzI}^3.2\text{AzH}^3$. Celui-ci, exposé à 0° dans le vide, perd AzH^3 et donne des aiguilles violettes $\text{AzI}^3.\text{AzH}^3$, lequel se décompose dans le vide sans explosion quand on le chauffe au-dessous de 50° . Au-dessus de cette temp., il se produit une violente détonation.

G. ANDRÉ.

Action de l'eau oxygénée sur la baryte; De FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 716; 12.3.1900). — L'auteur étudie la réaction de l'eau oxygénée sur la baryte en opérant avec des dilutions telles qu'il ne se forme pas de ppté. Il montre, par l'examen des quantités de chaleur dégagées, qu'il se produit dans ces dissolutions deux combinaisons successives, l'une très riche en eau oxygénée, non isolée, l'autre répondant sans doute au composé déjà connu $\text{BaO}^2.\text{H}^2\text{O}^2$ que l'on peut écrire $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{O-OH} \\ \text{O-OH} \end{smallmatrix}$. Sous cette forme, ce composé a une constitution analogue à celle de l'ac. sulfurique; il doit être diacide

et d'acidité naturellement très faible. Si on neutralise ce composé par BaO dissoute, on sature les deux OH et on revient au système $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{O} \\ \text{O}-\text{O} \end{smallmatrix} \text{Ba}$ avec dégagement de $+0^{\text{cal}},899$, soit $0^{\text{cal}},45$ pour chaque OH. Cette valeur acide, très faible, est cependant plus grande que celle de l'eau et des alcools monoatomiques, elle est voisine de celles du glycol et de la glycérine. G. ANDRÉ.

Sur la préparation des phosphures de fer, de nickel, de cobalt et de chrome; Georges MARONNEAU (*C. R.*, t. 130, p. 656; 5.3.1900). — La méthode générale de préparation consiste à faire agir sur le phosphure de cuivre fortement chauffé au four électrique le métal dont on veut obtenir le phosphure. On obtient ainsi des phosphures définis, bien cristallisés.

Phosphure de fer Fe^2P . — On mélange 100 p. de phosphure de cuivre du commerce et 10 p. de limaille de fer. On chauffe ce mélange pendant 4 minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts. On traite le culot refroidi par AzO^3H concentré et chaud; il reste une matière cristallisée, Fe^2P , sous forme d'aiguilles brillantes, de couleur gris blanchâtre. On prépare de même Ni^2P , Co^2P et CrP . G. ANDRÉ.

Sur la séparation des terres rares; R. CHAVASTELON (*C. R.*, t. 130, p. 781; 19.3.1900). — Pour effectuer cette séparation, l'auteur décrit un procédé à l'aide duquel il maintient en solution le thorium seul, ou le thorium et le cérium, en produisant avec les autres métaux rares des combinaisons insolubles dans les conditions de l'expérience.

1^{er} Procédé. Précipitation simultanée du cérium, du lanthane et du didyme. — Si dans un excès d'une solution saturée de sulfite de sodium, chaude ou froide, on verse la solution saline neutre des différents métaux rares, le cérium, le lanthane et le didyme sont précipités à l'état de sulfites insolubles dans un excès de sulfite alcalin. L'oxyde de thorium, contenant une très faible proportion des autres métaux rares, est précipité par l'eau oxygénée. Les sulfites insolubles sont transformés en chlorures par HCl , et, dans la solution des chlorures, l'eau oxygénée précipite le thorium entraîné. Dans la liqueur filtrée, AzH^3 précipite les autres oxydes. Ces oxydes, lavés, sont mis en contact avec un excès de bicarbonate alcalin et on sature par CO^2 . Le peroxyde de cérium seul se dissout et colore la liqueur en brun; on répète cette opération jusqu'à ce que le ppté restant soit blanc. Celui-ci est isolé par filtration

et contient les carbonates doubles de lanthane et de sodium, de didyme et de sodium. Le cérium est précipité de sa liqueur brune en jaune clair par NaOH ou KOH, en orangé brun par H_2O_2 .

2° *Procédé. Précipitation simultanée du lanthane et du didyme seulement.* — Si au mélange des oxydes obtenus par addition, à la solution saline des métaux rares, d'ammoniaque ou de H_2O_2 , on applique le traitement aux bicarbonates alcalins, l'oxyde de thorium et l'oxyde cérique se dissolvent seuls. On les reprécipite ensemble par KOH ou NaOH. L'action de SO_2 les transforme en un mélange d'oxydes au minimum, de sulfites ou de bisulfites que l'on dissout dans HCl; dans la solution ainsi obtenue, on sépare le thorium par H_2O_2 .

G. ANDRÉ.

Sur l'iodure de dimercurammonium anhydre amorphe et cristallisé; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 130, p. 571; 26.2.1900).

— L'iodure de dimercurammonium Hg_2AzI est anhydre, et stable; l'auteur prépare ce corps par l'action de solutions concentrées de potasse ou de soude sur l'iodure mercurdiammonium. On obtient ainsi l'iodure amorphe de dimercurammonium. Lorsque la formation de ce corps est lente, on peut l'obtenir à l'état cristallisé, d'une couleur pourpre foncé quand il est en masse. Cette dernière préparation est fondée sur la remarque suivante: si on prend les liquides en état d'équilibre résultant de l'action de AzH_3 concentrée sur un excès de $HgI_2 \cdot 2AzH_3$ et si on les additionne d'un volume suffisant d'ammoniaque concentrée, la teneur en AzH_3 libre, qui permettait à l'iodure de mercurdiammonium d'exister en solution, est abaissée. L'équilibre est rompu; $HgI_2 \cdot 2AzH_3$ dissous ne pouvant plus exister se transforme en Hg_2AzI qui se dépose lentement sous forme cristalline.

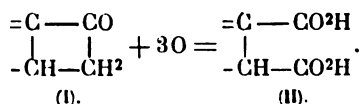
G. ANDRÉ.

Solubilité de la benzophénone; E. DERRIEN (*C. R.*, t. 130, p. 721; 12.3.1900). — L'auteur détermine la solubilité de ce corps dans un grand nombre de dissolvants; les chiffres qu'il donne sont à consulter dans l'original.

G. ANDRÉ.

De l'oxydation par voie de déshydrogénation au moyen des ferricyanures. Oxydation du camphre; A. ETARD (*C. R.*, t. 130, p. 569; 26.2.1900). — L'auteur relève dans la bibliographie chimique un certain nombre d'exemples qui montrent que le ferricyanure alcalin doit être considéré comme un instrument spécial de déshydrogénation des corps azotés. Il fait voir que les molécules non azotées, présentant par leur constitution des hydrogènes suscep-

tibles d'être enlevés sans perte de carbone, donnent des résultats analogues. Ainsi, l'un des fragments de la molécule du camphre contient le groupement (I) :



Le ferricyanure, réputé oxydant faible, attaque d'abord l'hydrogène voisin du groupe CO, puis, le cycle étant devenu instable, prend en outre de l'oxygène, sans perte de carbone, et donne l'acide camphorique. Le camphre est une matière exigeant des oxydants forts : or, il n'y a pas d'oxydants forts ou faibles, mais des points de combinaison et de décomposition dépendant des structures relatives de l'agent oxydant et du corps oxydé.

G. ANDRÉ.

Recherches sur l'isomérisie des dérivés sulfocyaniques; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 441; 19.2.1900). — L'auteur a étudié les chaleurs de formation des éthers de l'acide sulfocyanique répondant à la formule : $\text{Az} \equiv \text{C} - \text{S} - \text{R}$, et celle des éthers de l'acide isosulfocyanique : $\text{S} = \text{C} = \text{Az} - \text{R}$.

Sulfocyanure de méthyle $\text{C}^2\text{H}^3\text{AzS}$. Chal. de comb. = $452^{\text{Cal}},4$ (à vol. constant), $453^{\text{Cal}},1$ (à pression constante). Chaleur de formation = $-19^{\text{Cal}},9$. — *Isosulfocyanure*. Chal. de comb. = $441^{\text{Cal}},6$ (à vol. constant), $442^{\text{Cal}},6$ (à pression constante). Chaleur de formation = $-9^{\text{Cal}},4$ (état solide). La transformation du sulfocyanure en iso. dégage $+10^{\text{Cal}},5$ dont il faut déduire la chaleur de solidification de ce dernier, soit $+2^{\text{Cal}}$ environ.

Sulfocyanure d'éthyle $\text{C}^3\text{H}^5\text{AzS}$. Chaleur de combustion $612^{\text{Cal}},5$ (vol. constant), $613^{\text{Cal}},8$ (pression constante). Chaleur de formation = $-17^{\text{Cal}},25$. Il y a un excès de $+2^{\text{Cal}},7$ par rapport au dérivé méthylé, ce qui est conforme aux analogies. — *Isosulfocyanure*. Chal. de combustion = $602^{\text{Cal}},8$ (vol. constant), $604^{\text{Cal}},1$ (pression constante). Chaleur de formation = $-7^{\text{Cal}},6$ (liquide). La transformation du composé normal en iso. dégage $+9^{\text{Cal}},6$.

Isosulfocyanure de phényle (phénylsénévol) $\text{C}^7\text{H}^5\text{SAz}$. Chaleur de combustion = $1019^{\text{Cal}},0$ (vol. constant), $1020^{\text{Cal}},3$ (pression constante). Chal. de formation = $-46^{\text{Cal}},5$ (liquide). Entre le dérivé éthylé (C^3) et le dérivé phénylé (C^7) de même fonction, la différence est égale à -39^{Cal} . Entre les alcools propylique et benzylique, cette différence = $-37^{\text{Cal}},8$.

Isosulfocyanure d'allyle C^4H^5AzS . Chal. de comb. = $731^{Cal},2$ (vol. constant), $732^{Cal},6$ (pression constante). Chal. de formation = $-41^{Cal},8$ (liquide). — *Thiosinamine* $C^4H^8Az^2S$. Chal. de combustion = $790^{Cal},4$ (vol. constant), $781^{Cal},8$ (pression constante). Chaleur de formation = $-6^{Cal},48$. La réaction génératrice



De ce nombre il faudrait déduire la chaleur de fusion pour rendre les états comparables. Ce dégagement est très voisin de celui qui répond à la transformation de l'ac. cyanique dissous et de AzH^3 dissoute en urée dissoute $+19^{Cal},2$. G. ANDRÉ.

Recherches sur la série urique; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 366; 12.2.1900). — Les recherches thermo-chimiques de l'auteur ont porté sur quelques-uns des nouveaux dérivés de la série urique récemment découverts ou étudiés par M. Fischer.

Méthylpurine $C^6H^6Az^4$; ch. de combustion à volume constant = $820^{Cal},88$; à pression constante = $820^{Cal},60$; chaleur de formation élémentaire = $-47^{Cal},74$. — *Hypoxanthine* ou *6-oxypurine* $C^5H^4Az^4O$. Chal. de comb. = $583^{Cal},57$ (vol. const.), $582^{Cal},69$ (pression const.); chaleur de formation élémentaire = $+26,86$. — *8-oxypurine*. Chal. de comb. = $592^{Cal},47$ (vol. const.), $591^{Cal},59$ (pression const.); chal. de formation = $+17^{Cal},96$. — *7-méthylhypoxanthine* $C^6H^6Az^4O$. Chal. de comb. = $+760^{Cal},08$ (vol. const.), $+759^{Cal},49$ (pression const.); chal. de formation = $+13^{Cal},37$. — Le changement de la xanthine en ac. urique, par addition de 1 atome O, dégage $+51^{Cal},4$; le changement de l'hypoxanthine en xanthine, par addition de O, dégage $+69^{Cal},8$. Le calcul de la chaleur de formation de la purine elle-même fournit $+44^{Cal}$. Il y a donc décroissance dans la chaleur dégagée par les atomes d'oxygène successivement combinés d'après une relation très générale dans l'étude des combinaisons formées en proportions multiples.

Méthylation. La chal. de formation de la 7-méthyl 6-oxypurine $C^6H^6Az^4O$ = $+13^{Cal},37$, celle de l'hypoxanthine (6-oxypurine) = $+26^{Cal},86$. La combinaison des éléments, C + H², avec le dernier corps absorbe donc $-13^{Cal},5$ au lieu de dégager, comme dans les corps homologues proprement dits, $+5$ à 6^{Cal} environ. Par suite, la différence des chaleurs de combustion entre l'hypoxanthine et son dérivé méthylé devient : $759,5-582,7 = 176^{Cal},8$, valeur fort supérieure à la différence normale 157 entre homologues : ce qui confirme la relation signalée par M. Matignon pour le cas où le méthyle est directement lié à l'azote. La substitution méthylée por-

tant sur l'hydrogène lié à l'azote donne donc lieu à un accroissement d'énergie du système. — Si on suppose le chiffre — 13,5, observé pour la différence entre la méthylhypoxanthine et l'hypoxanthine, applicable à la différence entre la méthylpurine et la purine elle-même, le calcul de la chaleur de formation de la purine donnerait — 47,7-13,5 = — 34^{Cal},2. L'oxydation avait fourni, en vertu d'analogies de même ordre, — 44^{Cal}. Le chiffre moyen — 39^{Cal} doit être assez rapproché de la vérité. Cette formation fortement endothermique est conforme à l'étude générale des nitriles, laquelle fournit des chaleurs de formation très inférieures à la somme des chaleurs de formation de l'acide et de la base générateurs diminuées de la chaleur de formation de l'eau éliminée. G. ANDRÉ.

Dédoublément du benzylidène-camphre racémique. Isomorphisme des deux composants actifs; J. MINGUIN (*C. R.*, t. 130, p. 510; 19.2.1900). — Les cristaux droits et gauches sont orthorhombiques, les racémiques monocliniques. Les modifications actives ne possèdent pas de facettes hémédriques, on peut néanmoins les différencier nettement au moyen des figures de corrosion. L'auteur dédouble le benzylidène-camphre racémique par la méthode de la cessation de la sursaturation avec un composant actif droit ou gauche, le toluène étant pris comme dissolvant. Le benzylidène-camphre actif a un pouvoir rotatoire égal $\pm 430^\circ$, les cristaux de dédoublement ont des pouvoirs inégaux entre eux et plus faibles que 430° . Les figures de corrosion fournissent une explication de cette différence; on a affaire ici à un phénomène d'isomorphisme, non seulement les molécules cristallines du benzylidène-camphre droit et gauche ont leur position d'équilibre sur un réseau identique, mais elles peuvent exister non racémisées en proportions variables dans un même cristal. On observe, en effet, qu'un cristal gauche, par exemple, fait cesser la sursaturation d'une dissolution de cristaux droits. L'étude des points de fusion des cristaux de dédoublement appuie encore cette manière de voir. G. ANDRÉ.

Méconine, acide opianique, acide hémipinique; Emile LEROY (*C. R.*, t. 130, p. 508; 19.2.1900). — *Méconine* C¹⁰H¹⁰O⁴. Chal. de combustion = 1136^{Cal},2 (volume constant), 1136^{Cal},5 (pression constante); chaleur de formation = + 151^{Cal},6. La méconine étant considérée comme un diméthoxyphthalide, si on compare sa chaleur de combustion à celle du phthalide, on trouve une différence de 251^{Cal},1 ou 125,5 $\times 2$; ce chiffre est comparable aux différences existant

entre l'anisol et la benzine ($128^{\text{Cal}},6$), l'éther crésylméthylique et le toluène ($123^{\text{Cal}},5$), etc.

Acide opianique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^5$. C'est l'acide-aldéhyde provenant de l'oxydation de la méconine. Chaleur de combustion à vol. et pression constants = $1090^{\text{Cal}},4$; chaleur de formation = $+197^{\text{Cal}},7$. On a donc : $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4 + \text{O} = \text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^5 = +46^{\text{Cal}},1$, nombre inférieur à la chaleur dégagée dans l'oxydation de l'alcool avec production d'aldéhyde et d'eau. Chaleur de dissolution de l'acide opianique = $-6^{\text{Cal}},81$; chaleur de neutralisation de l'ac. dissous par KOH dissoute = $+15^{\text{Cal}},53$. L'opianate de potassium, cristallisant avec $2,5 \text{ H}_2\text{O}$, absorbe en se dissolvant dans l'eau $-4^{\text{Cal}},88$; le sel deshydraté dans le vide à froid dégage en se dissolvant dans l'eau $+4^{\text{Cal}},30$. — *Opianates de méthyle*. Le premier isomère, fondant à $82-84^\circ$, a pour chaleur de formation $+190^{\text{Cal}},4$; le second, fondant à $103-104^\circ$ $+189^{\text{Cal}}$. Ces deux chiffres sont sensiblement les mêmes.

Acide hémipinique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6$. C'est l'acide bibasique provenant de l'oxydation du précédent. Chal. de combustion = $1024^{\text{Cal}},9$ (vol. constant), $+1024^{\text{Cal}},6$ (pression constante); chaleur de formation = $263^{\text{Cal}},5$. L'oxydation de l'ac. opianique en ac. hémipinique dégage $+65^{\text{Cal}},8$, qui représente la valeur ordinaire correspondant à la transformation d'un aldéhyde en acide. On a, de plus, méconine $+ \text{O}^2 = \text{ac. hémipinique} = 111^{\text{Cal}},9$. On a de même : phtalide $+ \text{O}^2 = \text{ac. phtalique} = +113^{\text{Cal}},8$.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage volumétrique de l'acide borique; Alfred STOCK (*C. R.*, t. 130, p. 516; 19.2.1900). — L'auteur emploie pour ce dosage la méthode de M. Jones : neutralisation, dans la solution acide de l'acide borique, des acides minéraux par un mélange d'iodure et d'iodate de potassium qui ne réagit pas sur l'ac. borique même; on titrera celui-ci par NaOH en ajoutant de petites quantités de mannite. Il faut exclure absolument CO_2 de ce dosage : la solution borique sera portée à l'ébullition pendant $1/4$ d'heure, la soude sera débarrassée d'avance du carbonate par addition de BaCl_2 . Le changement de couleur au titrage se fait alors très nettement. En présence des sels d'aluminium et de fer, on décolore, après avoir ajouté le mélange iodique, par un excès suffisant d'hyposulfite, on chauffe au bain-marie et on titre le liquide refroidi sans tenir compte des hydrates précipités.

G. ANDRÉ.

Elimination du cacodylate de soude par les urines après absorption par voie stomacale; H. IMBERT et E. BADEL (*C. R.*, t. 130, p. 581; 26.2.1900). — Les auteurs recherchent l'acide caco-

dylique dans l'urine, par le procédé de M. A. Gantier, après avoir dissous un poids connu (0^{gr},0025) de cet acide dans 200 cc. d'urine. L'urine normale ne contient pas d'arsenic. Ingré par voie stomacale, l'acide cacodylique diminue la quantité d'urine émise pendant les premiers jours qui suivent cette ingestion. L'arsenic apparaît dès la première émission d'urine et son élimination, sous forme de cacodylate de soude, se prolonge pendant près d'un mois. La majeure partie du sel s'élimine ainsi par les urines. G. ANDRÉ.

Les hydrates de carbone de réserve des graines de luzerne et de fenugrec ; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 130, p. 731 ; 12.3.1900). — Les auteurs emploient, pour extraire les hydrates de carbone contenus dans les albumens, le procédé indiqué par M. Müntz, en 1882, pour extraire la galactine des graines de luzerne. Ils concluent de leurs expériences que les hydrates de carbone de réserve des graines de luzerne et de fenugrec sont, comme ceux des albumens des graines de caroubier et de canéfi-cier, des *mannogalactanes*. Ces hydrates de carbone diffèrent les uns des autres par leur composition et leurs propriétés ; la séminase les hydrolyse en donnant naissance à des sucres réducteurs assimilables. G. ANDRÉ.

La saccharification de l'amidon ; H. POTTEVIN (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 13, p. 665). — Cet important travail comprend 3 parties : — les dextrines ; — la dextrinisation de l'amidon ; — la saccharification des dextrines.

L'auteur, faisant agir, sur de la fécule gélatinisée dans l'eau, de l'amylase à 79-80°, obtient des produits de transformation ayant les caractères des dextrines. Ces produits dissous dans l'eau sont précipités par des proportions croissantes d'alcool. Par exemple, à la solution des dextrines convenablement concentrée, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce que le titre alcoolique soit 30 0/0 ; on laisse déposer, on reprend le précipité par l'eau, et on le reprécipite par l'alcool, ajouté jusqu'à ce que le titre alcoolique soit 30 0/0 et on répète ainsi la purification jusqu'à ce que l'alcool à 30 0/0 précipite la totalité de la substance dissoute. Dans la liqueur alcoolique à 30 0/0 séparée du précipité, on détermine un nouveau précipité en ajoutant de l'alcool jusqu'à 40 0/0 par exemple, etc. On obtient ainsi une série de produits de plus en plus solubles dans l'alcool.

Parmi ces produits l'auteur en distingue trois : — les dextrines qui sont solubles dans l'alcool à 70 0/0 ; après séchage, elles constituent une poudre blanche se dissolvant facilement et abondamment

dans l'eau froide; l'iode ne colore pas leurs solutions : ce sont les *achroodextrines*; — les dextrines qui sont solubles dans l'alcool à 55 0/0 mais précipitées par l'alcool à 65 0/0; après séchage, elles constituent une poudre blanche soluble dans l'eau froide; ces solutions limpides se colorent en rouge par l'iode, sans mélange de bleu ou de violet : ce sont les *érythrodextrines*; — les dextrines qui sont solubles dans l'alcool à 25 0/0 mais précipitées par l'alcool à 40 0/0; elles constituent une poudre blanche peu et difficilement soluble dans l'eau froide; leurs solutions opalescentes sont par l'iode colorées en bleu pur : ce sont les *amylodextrines*. Les *achroodextrines*, *érythrodextrines* et *amylodextrines*, ont des caractères propres qui permettent de les séparer nettement les unes des autres; outre leurs précipitabilités par l'alcool, il faut noter la réaction iodée qui ne varie pas pour chacune d'elles. Les autres précipités obtenus par l'alcool doivent être considérés comme des mélanges; on observe en effet des variations de la réaction iodée suivant les proportions d'iode ajoutées.

Toutefois les *achroodextrines*, *érythrodextrines* et *amylodextrines* sont elles-mêmes des mélanges : — on peut en effet disposer d'*amylodextrines*, etc., se comportant tout différemment à la filtration sur filtre Chamberland : les unes n'y passent point ou fort peu; les autres le traversent presque sans perte — certaines *amylodextrines* donnent avec l'iode un iodure précipitable par 1 0/0 de NaCl, d'autres donnent un iodure non précipitable même par 20 0/0 de ce sel. En outre, les différents produits de ces 3 groupes peuvent présenter une résistance plus ou moins grande à la saccharification par la diastase.

Si l'on note que pour tous les produits de la saccharification, intermédiaires entre l'amidon et le sucre, la composition centésimale et le pouvoir rotatoire sont constants, on peut penser que les différences ci-dessus signalées ne dépassent pas celles que peut expliquer un changement d'état physique, modifiant les relations des molécules entre elles, mais laissant intact leur édifice.

Au voisinage de 80° la diastase du malt est altérée assez rapidement; mais si l'action de la température est peu prolongée, on peut obtenir des liqueurs diastasiques capables de transformer l'amidon en dextrines, incapables de produire du sucre. Il résulte de là qu'il faut nettement distinguer la dextrinisation et la saccharification qui sont deux processus essentiellement distincts. Dans la théorie généralement admise jusqu'à ce jour, on suppose qu'à chaque transformation il y a dédoublement avec formation d'une dextrine nouvelle et de sucre. La possibilité d'avoir une diastase dextrini-

sante mais non saccharifiante démontre l'erreur de cette hypothèse.

Dans la saccharification de l'amidon, on constate dans les premiers instants une production de sucre rapide, puis un arrêt à peu près complet de cette production : en réalité il y a ralentissement considérable. — Ce ralentissement ne peut être imputable à l'usage de la diastase, car l'addition de diastase neuve ne produit pas de sucre en excès. — Ce ralentissement n'est pas imputable à l'accumulation des produits de transformation. On peut établir par mesure que la quantité de matière empruntée à l'amidon augmentant, les résidus sont de moins en moins faciles à attaquer.

Le granule d'amidon constitue une masse hétérogène au point de vue physique; — il reste hétérogène après gélatinisation; les portions les moins cohérentes donnent un empois qui se dextrinise vite; les portions les plus cohérentes donnent un empois qui se dextrinise et se saccharifie lentement; elles forment les dextrines résiduelles qui restent non pas inattaquables mais difficilement attaquables dans toute saccharification arrivée à son terme.

ARTHUS.

Remarques sur les transformations de la matière organique pendant la germination; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. 130, p. 728; 12 1900). — Ces transformations ont été étudiées pendant la germination du haricot d'Espagne depuis le début jusqu'au moment où la plante pèse à peu près autant que sa graine. — *Azote*. Celui-ci sous ses différentes formes, se comporte ainsi. L'asparagine est présente à tous moments de la germination normale, peu abondante; on la dose facilement en faisant bouillir pendant 10 minutes un poids connu de matière sèche avec de l'acide acétique faible; l'asparagine se transforme alors en aspartate d'ammonium qu'il suffit de faire bouillir avec KOH étendue pour avoir, sous forme d'ammoniaque, la moitié de l'azote de l'asparagine. L'asparagine présente son maximum à peu près au moment où la plantule a subi la plus grande perte de poids sec, elle diminue ensuite assez régulièrement. L'azote amidé soluble, qui se dissout en même temps que l'asparagine dans le traitement acétique, augmente depuis le début de la germination, sa diminution ultérieure est d'abord parallèle à celle de l'asparagine, puis il se relève bientôt. Ceci indique que c'est aux dépens de cet azote soluble, destiné à se déplacer, que se forme l'azote albuminoïde insoluble du nouveau végétal. *Hydrates de carbone solubles dans l'alcool à 60 0/0*. Leur quantité est notable dans la graine elle-même, diminue ensuite progressivement : ils ne semblent pas provenir de la solubilisation de l'amidon, ils sont brûlés directement, en partie au moins, par la respirati-

— *Amidon et celluloses saccharifiables par les acides étendus à 100°*. Ces substances diminuent progressivement depuis le début de la germination, jusqu'au moment où la plantule pèse plus que sa graine. — *Cellulose*. Augmente régulièrement depuis le début de la germination et subit un accroissement considérable dès que la plante pèse plus que sa graine. Ce dernier accroissement est dû à la transformation de l'amidon de nouvelle formation. G. ANDRÉ.

Recherches sur la composition minérale de l'organisme chez le fœtus humain et l'enfant nouveau-né; l'ensemble du squelette minéral; le fer et le dosage du fer; L. HUGOUNENQ (*Journal de physiol. et pathol. gén.*, 1899, p. 703). — Pour des fœtus de 4 mois 1/2 à 6 mois, dont le poids varie de 0^{kg},522 à 1^{kg},285, le poids des matières minérales a varié de 14 gr. à 32^{gr},98 et, en 0/0 du poids du corps, de 2.02 à 3.26. Pour des fœtus à terme de 2^{kg},720 à 3^{kg},300, le poids des matières minérales a été de 96^{gr},76 à 106^{gr},16 soit de 3,22 à 3,55 0/0.

Pour doser le fer dans ces cendres M. Hugounenq emploie la méthode suivante : De 5 à 8 gr. de cendres pesées sont dissous dans 50 à 80 cc. HCl pur à l'ébullition. La liqueur filtrée après addition d'eau, est concentrée par la chaleur et ramenée à 50-100 cc. On ajoute 5 à 6 cc. SO⁴H² dilué de 20 cc. d'eau, et 400 cc. alcool absolu. Après 12 heures on sépare par filtration le sulfate de chaux déposé. La liqueur et les eaux de lavage du précipité sont concentrés à 40 cc.; on sature par un grand excès AzH³ et on ajoute peu à peu ac. citrique et en même temps AzH³ pour maintenir la liqueur alcaline (60 à 80 gr. ac. citrique pour que la liqueur soit claire). On ajoute alors la mixture magnésienne et de l'ammoniaque; après 24 heures de repos on sépare par filtre le phosphate ammoniaco-magnésien. Le filtrat est évaporé à 200 cc. additionné d'un excès d'AzH³ et de sulfure d'ammonium et introduit dans un flacon bien bouché. Après un repos de plusieurs jours on sépare le sulfure par filtration; on le lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium; on le dissout dans HCl; on le peroxyde avec AzO³H; et on le précipite par AzH³ à l'état de peroxyde de fer, qu'on lave, qu'on incinère et qu'on pèse.

On trouve les résultats suivants : Pour les fœtus de 4 mois 1/2 à 6 mois la quantité absolue de Fe²O³ varie de 60 à 126 mgr. de 0,327 à 0,432 pour 100 parties de cendres et de 91 à 115 mgr. pour 1 kilogr. de poids. Pour des fœtus à terme, la quantité absolue de Fe²O³ a varié de 383 à 421 mgr., elle a été de 0,396 pour 100 parties de cendres; et elle a varié de 127 à 140 mgr. pour 1 kilogr. de poids.

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique de teinture moderne, suivi de l'Art du teinturier-dégraisseur; par **V. THOMAS**. Mulot, éditeur, 12, rue d'Hautefeuille (*Encyclopédie Rivet*). Un fort volume in-12 de 1000 pages.

La place restreinte dont nous disposons ici ne nous permet pas d'analyser en détail l'ouvrage volumineux de M. Thomas. Il comprend d'ailleurs l'étude de tout ce qui se rapporte à la teinture, c'est-à-dire l'étude des fibres textiles, des colorants et du blanchiment. L'ouvrage est divisé en 19 chapitres, dont voici les titres : 1° la théorie de la teinture; 2° les lois générales de la chimie; 3° l'étude des fibres textiles; 4° les matières colorantes naturelles végétales et animales; 5° les mordants et colorants inorganiques; 6° les mordants organiques; 7° la constitution et les propriétés des matières colorantes organiques artificielles; 8° la production, l'essai et les modes d'application des matières colorantes artificielles; 9° l'épuration des eaux; 10° l'étude des agents décolorants; 11° le blanchiment des fibres textiles; 12° les bonnes conditions de teinture et la solidité des couleurs; 13° les appareils de teinture; 14° la teinture de la laine; 15° la teinture de la soie; 16° la teinture des fibres végétales; 17° la teinture des fibres mélangées; 18° le traitement des plumes; 19° l'art du teinturier-dégraisseur.

On voit, par ce simple énoncé des chapitres, que l'auteur ne s'est pas borné à donner des recettes de teinture, mais qu'il a en même temps traité la partie théorique de son sujet. Les personnes peu familiarisées avec la chimie organique trouveront dans le chapitre II des notions succinctes mais claires, relatives aux formules de constitution, à l'isomérisie, etc.; dans le chapitre VII, toutes les formules de constitution développées, des matières colorantes les plus employées; enfin, dans le chapitre IX, la théorie de l'épuration des eaux. Quant aux chapitres qui se rapportent à la pratique du mordantage et de la teinture, ils sont amplement garnis de recettes. Nous pensons donc que ce livre sera fort utile aux chimistes-teinturiers qui sont soucieux de se tenir au courant des nouvelles méthodes de teinture et des industries qui s'y rattachent.

V. AUGER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1900.

Présidence de M. BERTHELOT, président d'honneur.

M. Berthelot ouvre la séance et s'exprime en ces termes :

« Messieurs et chers collègues, je suis profondément ému des témoignages de sympathie que la Société chimique de Paris veut bien m'accorder aujourd'hui.

« Voici 50 ans que j'ai fait, au cours des mois de mai et de juin 1850, mes premières publications scientifiques, relatives à la liquéfaction des gaz et à la cohésion des liquides.

« A cette époque la chimie française était dominée par des noms illustres : Gay-Lussac, Thénard, Chevreul, tous parvenus à l'âge que j'ai atteint maintenant et qui m'ont transmis dans leurs conversations un dernier écho des souvenirs de Lavoisier et de ses contemporains; Dumas, alors dans la maturité de son génie, Pelouze, Balard, Regnault plus jeunes, Laurent et Gerhardt enfin, les derniers venus, qui luttèrent avec ardeur pour défendre des idées nouvelles, et qui devaient disparaître bientôt, atteints par une mort prématurée sans assister à leur triomphe.

« C'est à cette époque que je me suis trouvé en relations personnelles et respectueuses avec ces illustres représentants de la science française. Leurs conversations m'ont permis de rattacher mes propres souvenirs aux traditions séculaires de la chimie moderne.

« Bien peu de nos collègues d'aujourd'hui dans la Société chimique peuvent se rappeler les avoir connus; mais il en est beaucoup parmi les plus âgés d'entre vous qui ont été en relations avec les successeurs de ces grands noms, non moins grands qu'eux, les Wurtz, les Deville, les Pasteur; ce sont mes contemporains, les témoins de mes travaux et de ma vie. Je les ai vus avec douleur disparaître les uns après les autres. Mais vous pouvez après eux me rendre ce témoignage que pendant le demi-siècle qui vient de

s'écouler, je n'ai cessé de travailler dans mon laboratoire du Collège de France. J'y ai passé d'abord dix années dans les humbles fonctions de préparateur, et j'y suis devenu ensuite professeur, sur la demande des chimistes de l'Académie, juges compétents de mes œuvres.

« Depuis lors je suis resté constamment animé d'un zèle infatigable pour la science. Si je l'ai quelquefois représentée sur un théâtre plus vaste, je crois l'avoir fait avec honneur pour elle ; je suis toujours revenu avec fidélité à nos études, comme à l'axe invariable de ma vie, toute dévouée à l'amour de la vérité. Je ne l'ai pas dirigée dans des vues purement personnelles et égoïstes ; mais je me suis constamment efforcé d'épargner aux jeunes savants les difficultés que mes propres débuts avaient rencontrées, empressé à proclamer le mérite de leurs travaux et à obtenir pour eux, dans la mesure de mon pouvoir, les situations et les récompenses qui leur étaient dues.

« Aujourd'hui vous avez bien voulu me choisir pour votre président d'honneur : je m'efforcerai de représenter dignement, devant les étrangers venus à notre grande Exposition, la Société chimique et la patrie française. »

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DESFONTAINES (Marcel), 16, quai de la Mégisserie.

M. SAZERAC (Robert), licencié ès sciences, 55, rue Claude-Bernard.

~~est~~ Est nommé membre non résident :

M. HABEL, docteur ès sciences, 8, rue Favart.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. le Dr ROBERTO LEPETIT, à Suse (Italie), présenté par MM. LEFÈVRE et BÉHAL ;

M. PAGÈS (Jean), à Magolas (Hérault), présenté par MM. MOUREU et DESGREZ ;

M. COSTA, pharmacien à Vico (Corse), présenté par MM. MOUREU et DESGREZ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le rapport général sur l'historique et le fonctionnement de l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielles, par Charles Lauth ;

Le Répertoire général ou dictionnaire méthodique de bibliographie des industries tinctoriales et des industries annexes, de M. Jules Garçon;

La Céramique en Allemagne et l'enseignement technique relatif à cette étude. Mission d'étude, par M. Albert Granger;

Observations meteorologicas du laboratorio de chimie central de la république de Guatemala;

United states geological survey, de Charles D. Walcott, 1897-1898-1899 (trois volumes).

M. Ch. MARIE a étudié un procédé permettant le dosage électrolytique du plomb, lorsque celui-ci se trouve à l'état de sulfate ou de chromate. Pour cela le sel à analyser est dissous dans l'acide azotique en présence d'azotate d'ammoniaque. — L'électrolyse se conduit ensuite comme à l'ordinaire, à 60-70°, et on pèse le PbO^2 après dessiccation complète à 190-200°. Ce procédé a été appliqué à l'analyse des verres plombés après attaque par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique. — Au nom de M. Hollard, M. Marie présente une modification de l'appareil de Luckow, offrant pour un poids minime de platine une surface utile considérable, grâce à une ingénieuse disposition des électrodes.

M. ALBERT GRANGER décrit au nom de M. Gaston Didier et au sien la préparation et les propriétés d'un arsénure de nickel Ni^3As^2 . Les auteurs se proposent d'étudier l'action de quelques combinaisons halogénées des éléments trivalents sur les métaux et espèrent pouvoir isoler un certain nombre d'arséniures, antimoniures et bismuthures.

M. WYROUBOFF fait une communication sur les émétiques de l'acide oxalique.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1900.

Présidence de M. CAMBON.

M. CAUSSE fait une communication sur les eaux contaminées de la Guillotière et des Brotteaux.

Après avoir fait l'historique des travaux entrepris sur la matière

organique des eaux et montré que jusqu'ici on s'est borné à doser celle-ci sans la connaître, M. Causse indique les propriétés générales des eaux des puits contaminés, puis le procédé qui lui a permis d'isoler un composé chimique défini qu'il a reconnu être du cystinate de fer.

M. CAUSSE a trouvé un réactif de la cystine, le chloromercurate de paradiazo-ulfonate de sodium qui donne avec cette substance une matière colorante jaune orangé, partiellement détruite par l'acide sulfureux. Les eaux de source pure développent avec ce réactif une coloration jaune, les eaux contaminées donnent une coloration jaune orangé; la première est détruite par l'acide sulfureux, la deuxième persiste et son intensité est proportionnelle à la quantité de cystine contenue dans les eaux.

Des essais nombreux l'ont amené à constater que la quantité de cette substance que renferment les eaux n'est pas fixe et varie avec les saisons; elle atteint un maximum en août et octobre; puis décroît, passe par un minimum en février et mars, et dès ce moment augmente progressivement jusqu'en août. Des observations du même genre faites sur l'eau du Rhône distribuée par la compagnie ont montré que ces eaux contiennent également de la cystine, mais en proportion beaucoup plus faible que les puits contaminés, et qu'elle est sujette aux mêmes variations.

M. CAUSSE termine par ces conclusions : la cystine se trouve dans les déjections humaines, et l'on peut avec beaucoup de vraisemblance conclure des faits précédents qu'elle a été apportée directement dans les eaux par les infiltrations des fosses d'aisance. Cependant la présence de nombreux organismes, l'absence de matières albuminoïdes, et les variations de la proportion de cystine suivant les saisons peuvent être interprétées en admettant que les bactéries transforment en cystine les matériaux apportés par l'infiltration.

Quelle que soit l'interprétation adoptée, un fait reste acquis : les eaux contaminées contiennent du cystinate de fer, et la proportion de ce composé est maximum en août et octobre, minimum en février et mars.

M. BARBIER fait remarquer que la cystine possède un carbone asymétrique et demande si on ne pourrait pas la déceler et même la doser par son pouvoir rotatoire.

M. CAZENÈVE ne pense pas que le pouvoir rotatoire de la cystine puisse permettre de la déceler et encore moins de la doser, à cause de sa faible proportion et du degré d'incertitude que présente

toujours cette opération dans des liquides complexes. Il insiste sur l'immense intérêt qu'il y a à pouvoir déceler par une réaction simple un corps tel que la cystine qui se trouve toujours dans les eaux contaminées. Il reste encore à voir si les eaux donnent plus facilement la fièvre typhoïde quand le cystinate de fer est le plus abondant. Quelle est aussi l'origine de la cystine ? aux dépens de quoi prend-elle naissance ? autant de questions importantes dont l'étude conduira certainement à des résultats concluants.

M. CAMBON demande à M. Causse s'il ne pense pas que c'est peut-être la température qui fait varier la proportion de cystine aux différentes époques de l'année. M. Causse pense que la cystine, quoique existant dans les matières fécales, n'est peut-être pas introduite dans les eaux par infiltration, mais pourrait être un produit d'excrétion du *bacillus termo*.

M. FREHSE constate que les maxima et minima d'intensité de la réaction de M. Causse correspondent aux maxima et minima de la hauteur du Rhône. M. Cambon le conteste en remarquant que les eaux sont le plus hautes de juin à septembre et le plus basses d'octobre à février.

M. CAZENEUVE fait observer que les fosses d'aisances de tout ce quartier ne sont généralement pas étanches et que toutes les fois qu'il y a crue du Rhône, il y a un lessivage de ces terrains qui vient contaminer les puits. M. Causse dit que sous peu il aura une méthode pour extraire toute la cystine des eaux. M. Cazeneuve attire l'attention de M. Causse sur l'eau de la Saône, très impure et dans laquelle il serait intéressant de retrouver la cystine.

M. BIROT demande si la statistique du nombre des cas typhiques concorde avec la quantité de cystine. M. Causse répond qu'il n'a pas encore approfondi la question et ne peut pas dire si c'est la cystine qui est nocive ou le bacille.

M. LESBRE demande si on a établi la température des puits pour expliquer la différence entre l'été et l'hiver. M. Causse ne l'a pas fait, mais il pense que la température de l'eau plus élevée en hiver qu'en été favorise le développement du microbe. Il peut pourtant y avoir une autre explication.

M. CAZENEUVE demande si la cystine disparaît aussi au laboratoire au bout d'un certain temps. M. Causse répond affirmativement et ajoute qu'après quelque temps le liquide recolore le réactif de Schiff, probablement grâce à la cystine transformée.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 30 MARS 1900.

Présidence de M. CAUSSE.

M. BELLIER fait une communication sur la recherche et le dosage de l'huile d'arachide.

M. Bellier, après avoir fait la critique des méthodes employées actuellement pour la recherche et le dosage de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive et les autres huiles comestibles, communique les suivantes beaucoup plus pratiques et plus précises.

Recherche qualitative de l'huile d'arachide; liquides nécessaires:

A. Solution alcoolique de potasse dont 10 cc. saturent 3 cc. du liquide B.

B. Acide acétique cristallisable, 25 cc.; eau, 75 cc.

C. Alcool à 70° contenant 1 0/0 d'acide chlorhydrique.

On mesure 1 cc. d'huile dans un tube portant un trait de jauge à 50 cc. et pouvant aller sur le feu, on ajoute 5 cc. du liquide A, on chauffe au voisinage de l'ébullition en agitant jusqu'à dissolution de l'huile, on maintient à cette température encore pendant une ou deux minutes, puis on ajoute 1^{cc},5 du liquide B. Après agitation, on fait refroidir rapidement en agitant dans le tube de l'eau froide (au-dessous de + 20°). Lorsque le précipité n'augmente plus, on ajoute du liquide C jusqu'au trait de jauge et on retourne deux ou trois fois le tube bouché.

Avec les huiles ne contenant pas d'huile d'arachide, le liquide devient promptement limpide.

Avec les huiles contenant plus de 10 à 12 0/0 d'huile d'arachide, le liquide reste plus ou moins trouble suivant quantité.

Lorsqu'il y a moins de 10 0/0 d'huile d'arachide le liquide devient généralement limpide. On place alors le tube dans de l'eau à 17-19° pendant une demi-heure. Après ce temps, on observe le tube en regardant dans l'axe. A partir de 5 0/0 d'huile d'arachide le liquide paraît nuageux tandis qu'avec l'huile pure le liquide reste parfaitement limpide. Il est important de ne pas descendre au-dessous de 17°, certaines huiles pures précipitant à température plus basse.

Dosage de l'huile d'arachide. — On saponifie comme il est dit plus haut 5 gr. d'huile avec 25 cc. de solution A dans une fiole

d'Erlenmeyer, on ajoute 7 cc. de liquide B. On fait refroidir rapidement dans l'eau à une température inférieure à 20°. On laisse dans l'eau pendant une heure, puis on jette le tout sur un filtre sans plis de grandeur convenable. Lorsque tout le liquide est écoulé, on lave avec le liquide C, en divisant bien le précipité à chaque affusion de liquide, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule de l'entonnoir ne trouble plus sensiblement en l'étendant d'eau distillée.

On dissout le précipité dans 25 à 50 cc. d'alcool à 92-93° bouillant suivant quantité d'acide gras, on ajoute 8 à 16 cc. d'eau et on fait refroidir une heure dans de l'eau à 17-19°.

On recueille le précipité formé sur un filtre sans plis taré après dessiccation, on lave avec de l'alcool à 70°, sans acide chlorhydrique, jusqu'à ce que ce liquide qui s'écoule de l'entonnoir ne trouble plus en l'étendant d'eau distillée.

On absorbe la majeure partie du liquide imprégnant l'acide arachidique en plaçant le filtre sur du papier buvard, puis on sèche à 100° et on pèse. La différence entre le poids du filtre vide et la dernière pesée donne le poids d'acide arachidique pour 5 gr. d'huile. On obtient le poids 0/0 en multipliant par 20.

Il est important de prendre pour le premier lavage des acides gras de l'alcool à 70° contenant 1 0/0 d'HCl et pour le deuxième lavage de l'alcool à 70° sans HCl.

Pour prendre le point de fusion de l'acide arachidique, on l'extrait du filtre s'il y en a peu avec de l'éther, on chasse l'éther et on chauffe une demi-heure à 100°. L'acide est alors prêt pour prendre le point de fusion.

On obtient la quantité d'huile d'arachide existant dans l'huile analysée en multipliant le poids d'acide arachidique par 22, coefficient établi par Renard.

M. Bellier a remarqué que pour certaines huiles d'arachide ce coefficient est trop faible et qu'il peut s'élever jusqu'à 23,8-24.

Beaucoup d'huiles d'olive analysées ainsi n'ont pas donné trace d'acide arachidique; il en est de même des huiles d'oilette, de colza. D'autres huiles d'olive en ont donné une quantité impondérable, et enfin d'autres, de même que l'huile de coton et l'huile de sésame, des poids correspondant jusqu'à 1,66 0/0. Au-dessus d'une quantité correspondant à 2 0/0 d'huile d'arachide, on peut donc affirmer qu'il y a falsification.

M. SEYEWETZ a étudié les combinaisons des matières colorantes basiques avec les colorants acides. Il a remarqué que la précipi-

tation des matières colorantes acides par les colorants basiques avec formation d'une combinaison saline était générale, pourvu que parmi les deux composés mis en présence, l'un d'eux ait un caractère franchement acide ou basique.

Il a constaté que ces combinaisons salines qui se forment si facilement quand on fait réagir entre elles les matières colorantes à fonctions salifiables, ne prennent plus naissance si on remplace l'un des deux colorants mis en présence par un composé non colorant à fonction acide ou basique même avec les acides ou les bases les plus énergiques.

M. Seyewetz a recherché quelle était la cause de ce phénomène. Dans ce but, il a essayé de faire réagir, d'une part, sur l'auramine, prise comme type des colorants basiques, des composés aromatiques renfermant les divers groupements autres que le carboxyle, susceptibles de leur conférer des propriétés acides, afin de voir si ces groupements introduits isolément dans un résidu aromatique communiquent à celui-ci la propriété de donner naissance à une combinaison insoluble ou peu soluble dans l'eau avec le colorant basique.

Il a fait réagir d'autre part sur le picrate d'ammoniaque, pris comme type des colorants acides, des composés aromatiques renfermant les divers groupements basiques autres que le groupement aminogène susceptibles de leur conférer les propriétés basiques, afin de voir si les composés ainsi obtenus donnent naissance avec le colorant acide à une combinaison insoluble.

Il paraît résulter d'essais faits sur un grand nombre de substances :

1° Que les composés aromatiques renfermant un ou plusieurs groupements acides identiques tels que COOH , OH , SO^3H , AzO^2 , CO.CO ne donnent pas de précipités avec l'auramine ;

2° Que les composés aromatiques renfermant deux ou un plus grand nombre de groupements acides différents peuvent former des combinaisons peu solubles dans l'eau avec l'auramine.

Pourtant les composés renfermant un groupe carboxyle et un groupe hydroxyle ont paru faire exception, mais dès qu'un troisième groupement quelconque autre que ceux-ci vient les renforcer, le composé renfermant ces trois groupements acides différents donne une combinaison peu soluble dans l'eau avec l'auramine.

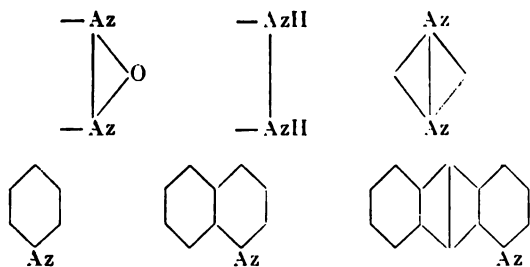
En faisant réagir sur le picrate d'ammoniaque pris comme type des colorants à fonction acide des composés aromatiques non colorants renfermant les divers groupements basiques autres que

le groupement aminogène, susceptibles de leur conférer un caractère basique, M. Seyewetz a trouvé en opérant sur un grand nombre de substances que :

1° Non seulement les composés non colorants, renfermant un ou plusieurs groupements aminogènes substitués dans une molécule grasse ou aromatique, mais aussi aucun de ceux renfermant les résidus basiques $=\text{AzH}$, $\text{Az}\equiv$, $-\text{Az}=\text{Az}-$ ne donnent de précipité avec le picrate d'ammoniaque ;

2° La présence d'un seul groupement aminogène substitué dans le noyau aromatique renfermant le résidu $-\text{Az}=\text{Az}-$ suffit pour conférer au composé la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Nous ferons remarquer que, dans ce cas, on a un composé amidoazoïque, c'est-à-dire une matière colorante. Si le groupement aminogène n'est pas substitué dans le résidu aromatique, le composé perd la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Ainsi l'amidoazobenzène est dans le premier cas, le diazoamidobenzène dans le deuxième ;

3° Les composés aromatiques non colorants renfermant seulement l'un des résidus suivants :



ne lui ont pas paru donner de précipités avec le picrate d'ammoniaque.

Il a enfin expérimenté un grand nombre de composés à fonction mixte au point de vue de leur propriété de précipiter respectivement l'auramine et le picrate d'ammoniaque et il a tiré les conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on substitue dans les composés aromatiques ne renfermant pas de chromophores à la fois des groupes oxhydriles et aminogènes, les substances qui en résultent ne précipitent ni par le picrate d'ammoniaque ni par l'auramine, quel que soit le nombre de groupes oxhydriles ou aminogènes qui aient été substitués.

2° Lorsque les composés colorés renferment, concurremment au groupe aminogène, des groupes carboxyles, oxhydriles ou à la fois

ces deux résidus, ils ne précipitent ni par l'auramine, ni par le picrate d'ammoniaque;

3° La présence d'un seul groupe sulfonique dans un composé aromatique renfermant plusieurs groupes aminogènes confère à celui-ci la propriété commune aux matières colorantes acides de précipiter l'auramine.

M. Seyewetz conclut de ses expériences que le chromophore du colorant paraît intervenir, dans la plupart des cas, dans la formation des combinaisons peu solubles dans l'eau qui prennent naissance par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques. C'est donc là une propriété caractéristique pour les matières colorantes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 67. — Action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine; par M. H. PÉLABON.

Aux températures supérieures à 360°, l'hydrogène agit sur le sulfure d'antimoine cristallisé, ou stibine, pour donner de l'hydrogène sulfuré et de l'antimoine. Dans les mêmes conditions de température, l'hydrogène sulfuré attaque l'antimoine pour former du trisulfure Sb_2S_3 . Si l'on opère dans des tubes scellés, les deux réactions inverses amènent le système des quatre corps dans un état d'équilibre chimique que nous nous sommes proposé d'étudier.

Dans l'étude de la première réaction deux cas sont à considérer suivant que la température de l'expérience est inférieure ou supérieure au point de fusion du sulfure :

1° *La température de l'expérience est inférieure au point de fusion du sulfure.* — L'antimoine déplacé par l'hydrogène, se dépose sur le sulfure, et l'on a un système formé de deux corps solides en présence d'un mélange gazeux homogène. Les lois de la dissociation d'un semblable système sont connues; on sait que la composition limite du mélange gazeux qui s'y trouve ne dépend pas des masses des corps solides. Dans le cas particulier qui nous occupe, le volume du composé gazeux étant identique au volume d'hydrogène qu'il renferme, cette même composition limite doit en outre être indépendante de la pression totale du mélange gazeux.

Pour vérifier par l'expérience ces deux conséquences théoriques,

avons maintenu, à une température fixe, et pendant un temps immment long, des tubes scellés contenant de l'hydrogène et masses variables de sulfure d'antimoine pur. Les tubes sont refroidis brusquement et le gaz qu'ils contiennent est sé.

40° nous avons obtenu les résultats suivants, où R représente le rapport de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré sur la pression totale du mélange; ce rapport étant exprimé en centes :

Poids de Sb^{gr} S^{mm}	Pression initiale de l'H.	Valeur de R.
0,1	759	43.05
0,2	761	43.2
0,5	763	42.98
0,1	387	43.6
0,1	198	43.3

ces nombres diffèrent assez peu les uns des autres pour que l'on puisse considérer les conclusions énoncées précédemment comme vraies d'une manière satisfaisante par l'expérience.

La valeur limite de R est encore la même, pour la température élevée, si, en même temps que du sulfure d'antimoine, on met dans les tubes scellés des masses variables d'antimoine pur. Ce résultat découle des expériences suivantes dans lesquelles la pression du gaz hydrogène a toujours été voisine de 760 mm. de mercure.

Poids de Sb.	Poids de Sb^{gr} S^{mm}	Valeur de R.
0,5	0,1	43.56
0,1	0,1	43.22
0,1	0,5	43.10
0,01	0,1	43.28

remarques. — A 440° on constate que la proportion d'hydrogène sulfuré croît d'abord avec le temps d'une manière très régulière et qu'elle demeure rigoureusement constante. Des tubes renfermant 0,1 de sulfure nous ont donné les résultats suivants :

Temps de chauffe.	Valeur de R.
5 heures.....	41.35
10 —	23.50
15 —	35.60
20 —	41.03
25 —	43.02
30 —	43.05
50 —	43.01
175 —	43.027

D'après ces nombres l'équilibre est certainement atteint en 25 heures à 440°.

A 360° l'hydrogène agit encore sur le sulfure d'antimoine, mais la réaction se produit avec une très grande lenteur.

2° *La température de l'expérience est supérieure au point de fusion du sulfure.* — Dans ce cas, le sulfure d'antimoine liquide, dissout l'antimoine mis en liberté dans la réaction, de sorte que l'on a en présence deux mélanges homogènes, l'un gazeux l'autre liquide. Les lois de la dissociation de ce système hétérogène, composé de deux systèmes séparément homogènes, ne sont plus les mêmes que celles qui régissent le cas précédemment étudié. La composition limite du mélange gazeux doit, dans ce cas, dépendre de la concentration de la solution d'antimoine dans le sulfure et, par suite, si l'on part de sulfure pur, de la masse de ce corps; c'est ce que l'expérience vérifie.

A 610° environ avec des masses de sulfure respectivement égales à 1 gr.; 0^{gr},5; 0^{gr},2; 0^{gr},1. Nous avons obtenu pour valeur de R les nombres 72,56; 66,43; 58,91, 56,31.

La proportion limite d'hydrogène sulfuré est d'après cela d'autant plus forte que la concentration de la solution d'antimoine est faible.

Les résultats précédents auraient pu également s'expliquer par la présence, dans le sulfure Sb^2S^3 , d'un léger excès de soufre, soit libre soit combiné, pour former Sb^2S^5 ; les expériences que nous avons faites en ajoutant au sulfure un très léger excès d'antimoine de manière à avoir certainement le sulfure Sb^2S^3 tenant en solution une masse très faible d'antimoine, nous permettent d'affirmer que R varie bien avec la concentration suivant la loi ci-dessus énoncée.

Un cas particulier intéressant est celui d'un système qui renferme du sulfure et en même temps un excès d'antimoine. Dans ce cas on a constamment en présence du mélange gazeux homogène, une solution saturée d'antimoine dans le sulfure; la valeur limite de R ne dépend plus, dans ces conditions, que de la température; elle est indépendante des masses de sulfure et d'antimoine pourvu que ce dernier corps ne soit pas complètement dissous à la température de l'expérience.

Voici du reste quelques résultats à l'appui de cette conséquence :

	Poids de Sb.	Poids de Sb^2S^3 .	Valeur de R.
T = 625°	0 ^{gr} ,1	0 ^{gr} ,1	57.02
	0,1	0,5	56.91
	0,5	0,1	56.92
	0,05	0,5	56.85

A 510° on trouve dans les mêmes conditions pour R....	48.6
A 555° — — — —	51.8
A 610° — — — —	56.01

Remarque. — Nous avons employé pour faire les expériences précédentes du sulfure d'antimoine pur obtenu en précipitant un sel d'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Ce sulfure est séché et fondu dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. Si l'on ne prend pas cette dernière précaution on a un sulfure légèrement oxydé qui chauffé en tube scellé avec de l'hydrogène donne de l'eau en même temps que du gaz sulfhydrique.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'antimoine. — En maintenant à une température déterminée des tubes scellés renfermant de l'hydrogène sulfuré et de l'antimoine on constate que la masse du gaz sulfhydrique diminue, puis demeure constante au bout d'un temps d'autant plus long que la température est plus basse.

Si, dans les conditions de l'expérience, l'antimoine n'est pas fondu, la valeur limite du rapport R est la même que si l'on avait maintenu à la même température du sulfure et de l'hydrogène. Si au contraire le corps est fondu la valeur limite de R est toujours un peu inférieure à celle que donne la réaction de ces deux corps, même en présence d'antimoine en excès.

A 625° dans l'action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine on a pour R

$$R = 56.92.$$

La réaction inverse à la même température donne

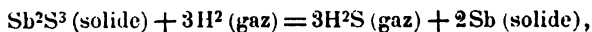
$$R = 52.8.$$

Dans ce cas, il y a peut-être dissolution du sulfure mis en liberté dans l'antimoine liquide.

A 440°, pour déterminer la valeur limite de R, nous avons employé soit des tubes scellés renfermant de l'antimoine et de l'hydrogène sulfuré pur, soit des tubes contenant du sulfure et de l'hydrogène et que nous avons préalablement portés à 620° environ, pour qu'ils renferment 55 0/0 à peu près d'hydrogène sulfuré. Les résultats ont été les mêmes dans les deux cas.

Aux températures plus basses la réaction se fait avec une grande lenteur, ainsi à 360° un tube qui contenait au début environ 55 0/0 d'hydrogène sulfuré en renfermait encore 49,5 0/0 au bout de huit jours; un autre qui contenait 43 0/0 environ d'acide sulfhydrique a donné pour R après cinq jours de chauffe à 360° $R = 39,36$.

En résumé, si les quatre corps existent simultanément dans le système étudié, la composition limite du mélange gazeux ne dépend que de la température. La valeur de R croît avec la température et ceci est en parfait accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par la température, si l'on admet que dans les conditions des expériences la réaction suivante :



est comme à 15°, accompagnée d'une absorption de chaleur.

N° 68. — Sur le sélénure de zinc et son dimorphisme ;
par **M. FONZES-DIACON.**

En faisant réagir des vapeurs de sélénium, entraînées par un courant d'azote ou d'hydrogène, sur du zinc métallique porté au rouge, M. Margottet (1) a obtenu du sélénure de zinc amorphe, qui, fortement chauffé dans un courant d'hydrogène, se sublime en longues aiguilles, jaunes par réflexion, rouges par transparence, à faces remarquablement nettes et dépourvues de stries, appartenant, d'après leurs propriétés optiques, au système cubique.

Ce sélénure de zinc n'est donc pas isomorphe avec la Würtzite ou blende hexagonale, mais cristallise dans le même système que la blende cubique.

Je me suis demandé si l'on ne pourrait pas obtenir un sélénure de zinc hexagonal, ce qui établirait, pour ce corps, un dimorphisme analogue à celui du sulfure de zinc.

En chauffant dans un tube de porcelaine au rouge cerise du sélénure de zinc amorphe, j'ai obtenu des masses fondues, d'un gris brillant, à aspect métallique, se clivant par le choc en lamelles jaunes, vertes par transparence, et n'agissant pas sur la lumière polarisée. Ce sélénure répond à la formule SeZn ; réduit en poudre fine et traité au rouge par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, il prend une structure cristalline et un aspect verdâtre, mais ne laisse pas dégager d'hydrogène sélénié.

Aussi ai-je songé à faire réagir l'hydrogène sélénié sur le chlorure de zinc à haute température et, en chauffant convenablement, pour réduire ce dernier en vapeur, j'ai obtenu de beaux cristaux jaunes se présentant, suivant la température, en longues aiguilles rhomboédriques portant latéralement des prismes hexagonaux

(1) MARGOTTET, *Thèse de doctorat*, 1879.

hémimorphes, ou en rhomboédres isolés; ces cristaux sont verts par transparence, ils présentent des faces striées parallèlement et agissent fortement sur la lumière polarisée. Ils répondent à la formule SeZn .

Ils constituent la forme dimorphe des cristaux cubiques de M. Margottet.

En faisant réagir à haute température de l'hydrogène sur du séléniate de zinc on peut également, mais en faible quantité, obtenir du séléniure de zinc qui se présente alors en longues aiguilles verdâtres, fort minces et enchevêtrées, présentant au microscope l'aspect d'une plume et provenant, suivant toute apparence, de la fusion d'un groupement de cristaux hexagonaux.

Dans cette réaction il se forme de l'anhydride sélénieux qui cristallise dans les parties froides du tube en longues aiguilles violacées.

Le séléniate de zinc peut encore donner naissance à du séléniure de zinc quand on le réduit, dans le four à tube de M. Moissan, par le charbon, mais on obtient surtout du séléniure amorphe et quelques plages cristallines en partie fondues.

La fusion du séléniure de zinc précipité, au four électrique, obtenue en chauffant ce corps dans un creuset pénétrant verticalement dans le couvercle d'un four, donne de meilleurs résultats. Après 15 minutes de chauffe par un courant de 80 v. et 140 a. on obtient une masse en partie fondue à surface très cristalline, présentant des parties d'un jaune d'or et d'autres d'un beau rouge. Cette coloration rouge est due à un léger excès de sélénium que l'on peut chasser en chauffant au rouge sombre, dans un courant d'azote, la masse pulvérisée.

Ces cristaux ne présentent pas de formes suffisamment nettes, pour qu'on puisse déterminer le système auquel ils appartiennent; toutefois ils n'agissent pas sur la lumière polarisée; leur densité, 5,42 à 15°, est très voisine de celle des cristaux de M. Margottet (5,40).

Propriétés. — Le séléniure de zinc cristallisé à haute température se dissout dans l'acide azotique qui le transforme en sélénite.

L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque difficilement, même à chaud, alors qu'il réagit facilement sur le séléniure de zinc amorphe.

Il brûle avec incandescence dans l'oxygène; de l'anhydride sélénieux se sublime, il reste dans la nacelle un mélange de sélénite et d'oxyde de zinc. Le chlore le transforme en Cl^2Zn et SeCl^2 .

Action de la lumière sur le sélénure de zinc précipité.

Le sélénure de zinc précipité, qui s'obtient facilement par l'action de l'hydrogène sélénié ou d'un sélénure alcalin sur une dissolution d'un sel de zinc, s'altère facilement à l'air en devenant rouge (Berzélius).

En étudiant de plus près le mécanisme de cette réaction j'ai pu démontrer qu'elle est due à la mise en liberté de sélénium sous l'influence de l'oxygène, de la vapeur d'eau atmosphérique et de la lumière.

Du sélénure de zinc humide, étalé sur une plaque poreuse et mis à l'abri de la lumière, ne s'altère nullement; si l'on expose une partie de la plaque au soleil, en maintenant l'autre partie dans l'obscurité, le sélénure insolé prend immédiatement une teinte rouge foncée.

Le sélénure de zinc, conservé sous l'eau bouillie, ne s'altère pas à la lumière, mais si l'on ajoute dans le flacon quelques cc. d'eau oxygénée, du sélénium rouge est aussitôt mis en liberté.

Enfin le sélénure de zinc, desséché dans l'hydrogène et enfermé dans des tubes secs, scellés à lampe, peut être exposé à la lumière sans subir d'altération; il conserve sa couleur jaune paille.

N° 69. — Préparations nouvelles de quelques oxydes d'uranium ;
par M. J. ALOY.

Oxyde uraneux ou uranyle cristallisé UO^2 . — Il existe plusieurs méthodes permettant d'arriver à ce composé : 1° Arfwedson prépara l'uranyle qu'il prenait pour un métal en chauffant dans un courant d'hydrogène le chlorure double d'uranyle et de potassium et enlevant le chlorure alcalin par lévigation ; 2° Wöhler obtint UO^2 sous la forme d'une poudre noire cristalline, en évaporant à sec puis portant jusqu'à la fusion, la solution chlorhydrique d'urate d'ammoniaque additionnée de sel marin ; 3° Un procédé plus commode dû à M. Ditté consiste à calciner dans un creuset de platine l'oxyde U^3O^8 arrosé avec de l'acide fluorhydrique ; 4° Enfin la réduction par le charbon des oxydes U^3O^8 et UO^3 conduit également à l'oxyde UO^2 cristallisé.

A ces méthodes on peut joindre la suivante qui est particulièrement simple : il suffit pour obtenir l'oxyde UO^2 cristallisé de chauffer dans un courant d'hydrogène l'hydrate uranique cristallisé

dont j'indique plus loin la préparation. Cet hydrate se transforme ainsi en une poudre noire brillante composée de petits cristaux qui, examinés au microscope se présentent sous la forme de tables orthorhombiques rectangulaires le plus souvent modifiées par des tronçatures sur les quatre angles. L'oxyde uraneux UO^2 ainsi produit n'est pas pyrophorique, il est même peu oxydable, il faut le maintenir longtemps au rouge pour le transformer en oxyde vert. Comme les autres variétés d'oxyde amorphe ou cristallisé il est insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués.

Hydrate violet et hydrate uranique, — En exposant à l'action des rayons solaires une solution aqueuse d'oxalate uranique, Ebelmen constata que cette solution se trouble et dépose une matière floconneuse d'un brun violacé. Après plusieurs lavages à l'eau bouillante le précipité ne contient plus d'acide oxalique, Ebelmen admit que c'est un hydrate d'oxyde intermédiaire U^3O^8 . Jeté sur un filtre et exposé à l'air jusqu'à complète dessiccation, cet hydrate se convertit en oxyde uranique hydrate $\text{UO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ pur.

La préparation de l'hydrate violet et par suite de l'oxyde uranique hydraté serait donc très simple si la faible solubilité de l'oxalate uranique (100 parties d'eau dissolvent 0,8 d'oxalate à 14°) ne la rendait peu pratique.

J'ai cherché à modifier cette méthode, en m'adressant à d'autres sels d'uranium plus solubles ; j'ai réussi surtout avec l'acétate. La solution aqueuse de ce sel est déjà réduite par la lumière mais cette action qui est très lente devient au contraire rapide si l'on fait intervenir certaines matières organiques et en particulier l'alcool ou l'éther.

Il suffit d'exposer à la lumière solaire une solution aqueuse d'acétate d'uranyle additionnée d'éther, pour obtenir en quelques minutes un précipité violet très abondant. La solution du même sel dans l'alcool à 90° donne lieu à un phénomène analogue. Cet hydrate violet après plusieurs lavages à l'eau bouillante ne contient plus d'acide acétique, il se dissout dans les acides en donnant un mélange de sel uraneux et de sel uranique, c'est donc un hydrate d'oxyde uranoso-uranique. Il est amorphe et floconneux ; j'ai appliqué à ce composé la méthode de congélation sans pouvoir l'amener à une forme cristalline déterminée, je n'ai pas non plus obtenu de résultats satisfaisants en le chauffant en tube scellé, je ne propose de poursuivre ces expériences.

L'hydrate violet, préparé par réduction de l'acétate, est moins oxydable que celui d'Ebelmen ; il permet néanmoins d'obtenir l'hydrat uranique pur amorphe et cristallisé.

Hydrate uranique amorphe, hydrate cristallisé $\text{UO}^3.\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate uranoso-uranique se transforme avec la plus grande facilité en hydrate uranique par oxydation à l'air. Il suffit de le maintenir humide : l'hydrate uranique ainsi produit a pour formule $\text{UO}^3.\text{H}^2\text{O}$, il est absolument identique à celui d'Ebelmen. — Chauffé à 100° avec de l'eau et en vase ouvert l'hydrate violet s'oxyde en devenant cristallin. Les cristaux produits dans ces conditions appartiennent au système orthorhombique. Examinés au microscope, ils se présentent : 1° En tables orthorhombiques rectangulaires avec des troncatures sur les quatre angles ; par suppression du petit côté certains affectent la forme de pseudo-hexagones ; 2° D'autres cristaux ont l'aspect de prismes orthorhombiques rectangulaires avec une direction principale d'allongement. Enfin il existe des formes de passage entre les deux types.

Un de ces cristaux montrait en lumière convergente une bissectrice aiguë perpendiculaire à l'aplatissement et correspondant à np (biaxe négatif). D'après les valeurs relatives des indices, les tables trop petites pour être examinées en lumière convergente montraient que leur aplatissement est perpendiculaire à np et que l'indice (nm) négatif est plus voisin de ng que de np (biaxe négatif) (1).

Cet hydrate a pour formule $\text{UO}^3.\text{H}^2\text{O}$. J'ai trouvé :

	I.	II.	Calculé.
UO^2	88.6	88.5	88.9
Eau	11.4	11.5	11.1

Il n'est pas décomposé dans l'air sec à 100° .

Antérieurement M. Riban a obtenu un hydrate de même formule mais cristallisé dans le système hexagonal, en chauffant à 175° , en tube scellé, pendant 100 heures, une solution à 20/0 d'acétate d'uranyle.

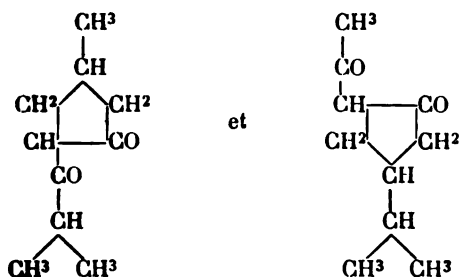
(Travail fait au laboratoire du professeur Paul Sabatier, de l'Université de Toulouse.)

N° 70. — Sur les β -dicétones cycliques (I) ; par M. Georges LESER.

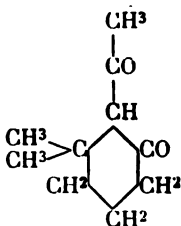
L'étude des β -dicétones cycliques qui possèdent l'un des groupements fonctionnels dans le noyau et l'autre à l'extérieur est jusqu'à

(1) L'examen microscopique des cristaux d'hydrate uranique est dû à l'obligeance de M. Bertrand, professeur de géologie à l'Université de Toulouse.

ce jour peu approfondie : il n'existe pas pour ces corps de procédé de préparation général et l'on ne connaît pour le moment que trois dicétones de cette classe. Les deux premières ont été préparées par Ad. von Baeyer(1), au départ des acides cétoniques de la menthone et de la tétrahydrocarvone, elles sont pentagonales et ont respectivement pour constitution :



Quant à la troisième(2), je l'ai préparée par isomérisation de l'acétylméthylhepténone et je lui ai donné par suite de son mode de formation et de ses propriétés, la constitution :



Ces trois dicétones ont des propriétés communes, mais présentent aussi des différences qu'il ne faut pas négliger; tandis que les deux premières donnent un sel de cuivre et s'hydrolysent quantitativement au contact des alcalis en régénérant les acides cétoniques primitifs, la troisième ne subit cette hydrolyse que partiellement, une réaction secondaire intervenant, par suite de l'ablation du $\text{CO}-\text{CH}^3$ à l'état d'acide acétique et formation de *gem.* diméthylcyclohexanone; enfin elle ne donne pas de sel de cuivre.

Dans le but de rechercher à quels motifs il faut attribuer ces différences, j'ai dû tout d'abord trouver un procédé de préparation

(1) *Berichte*, t. 30, p. 28 et 32.

(2) *Bulletin*, t. 21, p. 546.

des β -dicétones cycliques, me permettant de reproduire un certain nombre de ces corps et j'ai réussi à appliquer aux cyclanones la réaction de Claisen. La méthylcyclohexanone de Wallach étant facile à préparer, je décrirai dans ce mémoire le mode opératoire appliqué à cette cétone, en me réservant de poursuivre l'étude de la réaction et de soumettre au même traitement un certain nombre de cyclanones et en particulier la méthylcyclopentanone de Semmler et la *gem.* diméthylcyclohexanone. Cette dernière devra me conduire à la dicétone hexaméthylénique que j'ai déjà étudiée ou à un isomère.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acétylméthylcyclohexanone. — Dans un mélange bien refroidi de 30 grammes de cétone et de 90 grammes d'éther acétique bien exempt d'alcool, j'introduis 6 grammes de sodium finement coupé : une vive réaction se déclare bientôt, qu'il est bon de modérer sous un courant d'eau, puis on laisse reposer à froid jusqu'à disparition du métal. Je traite ensuite à l'eau glacée, je sépare la couche supérieure formée d'éther acétique et de produits polymérisés, puis, j'ajoute une solution tiède d'acétate de cuivre qui détermine la formation d'un précipité cristallin. Ce dernier est essoré, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool bouillant. Par refroidissement il se dépose de fines aiguilles gris d'acier que je décompose par l'acide sulfurique dilué, en présence d'éther. Après évaporation du dissolvant, il reste une huile qui passe à 122° sous 14 mm. et qui répond à la composition $C^{11}H^{14}O^2$. Trouvé : C, 69,93 ; H, 9,28 — calculé : C, 70,1 ; H, 9,1.

Le rendement est d'environ 25 à 30 0/0 du poids de la cyclanone employée, très faible par conséquent. L'acétylméthylcyclohexanone est un liquide incolore, d'odeur peu caractérisée, dont la densité a été trouvée $D^{12} = 1,030$; elle possède toutes les propriétés des β -dicétones, solubilité dans les alcalis à froid, coloration rouge avec le perchlorure de fer. Traitée par le bisulfite de sodium elle donne une combinaison très bien cristallisée.

Dioxime. — Si l'on fait bouillir doucement une molécule de dicétone avec un peu plus de deux molécules d'hydroxylamine, on isole après quelques cristallisations dans l'alcool étendu, une dioxime fus. à 171-172° avec décomposition. — L'analyse assigne à ce dérivé la composition $C^{11}H^{16}O^2Az^2$. Trouvé : C, 58,67 ; H, 8,94 ; Az, 15,05 — calculé : C, 58,7 ; H, 8,7 ; Az, 15,2.

Hydrolyse de la dicétone. — 12 grammes de dicétone ont été traités à l'ébullition, pendant une heure, par une dissolution de

12 grammes de potasse dans 150 cc. d'eau : au bout de peu de temps il s'est séparé des gouttes huileuses dont le volume a cependant été assez peu important. Par épuisement de la liqueur alcaline à l'éther, j'ai isolé 3^{gr},5 de cyclanone régénérée et après acidification 6^{gr},5 d'un acide cétonique bouillant à 172-174° sous 8 mm.

Si, au lieu d'opérer avec un alcali aqueux, on se sert de potasse alcoolique, le résultat est sensiblement le même, mais il se fait moins de cyclanone : 16 grammes de dicétone ont donné dans ces conditions 1 gramme seulement de cyclanone et 13 grammes d'acide cétonique. Par cette propriété de s'hydrolyser partiellement seulement la dicétone nouvelle se rapproche donc de celle que j'ai obtenue au départ de l'acétylméthylhepténone et s'éloigne des dicétones pentagonales de Ad. von Baeyer. La suite de mes recherches montrera je pense si c'est à la structure du cycle même ou bien à d'autres causes qu'il faut attribuer ces propriétés différentes.

L'acide cétonique bouillant à 172-174° sous 8 mm. répond à la composition $C^9H^{16}O^3$: Trouvé : C, 62,65 ; H, 9,37 — calculé : C, 62,78 ; H, 9,3.

C'est un liquide huileux, incolore, dont la nature cétonique a été établie en en préparant la semi-carbazone que l'on obtient par le procédé connu et souvent décrit. Cette semi-carbazone fond à 141-142° après cristallisation dans l'alcool méthylique et a pour composition $C^{10}H^{19}O^3Az^3$. Trouvé : Az, 18,26 — calculé : Az, 18,3.

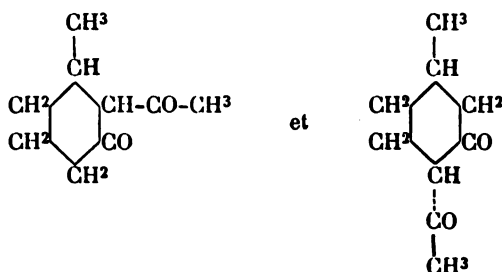
L'oxydation hypobromique de l'acide cétonique doit nous conduire à l'acide β -méthylpimélique qui a été préparé par Einhorn et Ehret (1) par la réduction de l'acide m.-crésotinique dibromé : d'après ces auteurs, l'acide fond à 48-50° ; son éther diéthylique bout à 155-160° sous 25 mm. Le produit que j'ai obtenu en traitant l'acide cétonique par l'hypobromite de sodium à froid, n'a pas jusqu'à présent voulu cristalliser : son éther bout à 158-159° sous 20 mm. et l'analyse correspond bien à la composition de l'éther diéthylique $C^{12}H^{22}O^4$. Trouvé : C, 62,35, H, 9,62 — calculé : C, 62,6 ; H, 9,56.

Il ne m'est naturellement pas possible d'affirmer l'identité des deux acides tant que celui que j'ai entre les mains ne présentera pas le point de fusion indiqué par Einhorn et Ehret.

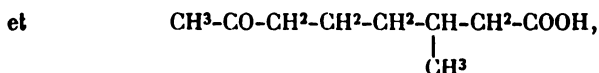
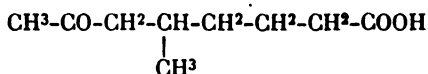
Aucune des réactions que je viens de relater ne permet de dire si la dicétone cyclique provenant de la méthyl-1-cyclohexanone-3

(1) *Annalen*, t. 235, p. 180.

est acétylée en 2 ou en 4, et, pour l'instant, je ne puis me prononcer entre les deux constitutions :



d'où dérivent respectivement les acides cétoniques :



qui, par ablation du CH³ voisin du carbonyle, nous conduisent tous deux à l'acide β-méthylpimélique. Des recherches actuellement en cours permettront vraisemblablement de décider à laquelle de ces deux constitutions correspond l'acétylméthylcyclohexanone.

(Institut chimique de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

N° 71. — Sur les acides phtaliques dichlorés, produits de condensation; par M. E. C. SEVERIN.

MM. Haller et Guyot (1) ont étudié les acides *dialcylbenzoyl* et *diacylbenzylbenzoïque* qu'ils ont transformés en dialcylamido-antraquinones.

MM. Haller et Umbrowe (2) ont fait de même pour l'acide dialcylbenzoylbenzoïque tétrachloré.

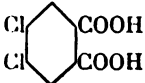
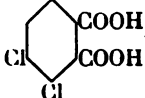
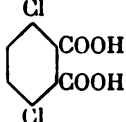
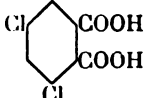
Parmi les acides orthophtaliques chlorés, les acides dichlorés étaient assez mal étudiés; il était intéressant de savoir comment ils se comporteraient vis-à-vis des agents de condensation.

Les acides dichlorophtaliques doivent leur importance à ce que l'un d'eux sert dans l'industrie de la fabrication des éosines.

(1) A. HALLER et A. GUYOT, *Comptes rendus*, t. 119, p. 205; t. 126, p. 1248 et 1544.

(2) A. HALLER et H. UMBROWE, *Comptes rendus*, 1899, p. 8.

Théoriquement, il existe quatre acides o.-phtaliques dichlorés :

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. L'acide 1.2-4.5..... |  |
| 2. L'acide 1.2-3.4..... |  |
| 3. L'acide 1.2-3.6..... |  |
| 4. L'acide 1.2-3.5..... |  |

1° De ces acides, un seul a été complètement étudié : c'est l'acide 1.2-4.5 de Clauss et Gronweg (1). Cet acide a été d'abord étudié par Clauss et Kautz (2) et ensuite par Clauss et Gronweg qui lui ont déterminé la position 1.2-4.5.

2° L'acide 1.2-3.4 a été étudié par Royer (3). Beilstein le cite sous le nom o.-(β). Royer a déterminé, en 1886, la position ortho des deux atomes de chlore, mais il n'a pas pu fixer leurs positions. Comme la théorie ne prévoit que deux acides en ortho, et comme d'autre part un de ces deux ortho-isomères a été préparé synthétiquement à partir du dichlororthoxylène par Gronweg en 1891, qui a fixé la position du groupement en 1.2-4.5, il en résulte que le second ortho-isomère qui est celui de Royer, ne peut être qu'en 3.4 ce qui est, du reste, en accord avec mes recherches (4).

3° L'acide 1.2-3.6 a été étudié par Clauss et Philipson, mais ils n'ont pas pu l'avoir à l'état de pureté, ils ont obtenu une huile.

4° L'acide 1.2-3.5 est inconnu.

Mes recherches ont porté sur l'acide 1.2-3.4 de Royer, que l'on obtient en grand très facilement. Cet acide a été transformé en anhydride par simple distillation. Déjà à 100° il commence à s'en

1. GRONWEG, *Journ. f. prakt. Ch.*, 2, t. 43, p. 253.

2. CLAUSS et KAUTZ, *Berichte*, t. 18, p. 1370.

3. ROYER, *Liebigs Annalen*, t. 238, p. 350.

4. E. SEVERIN, *Comptes rendus*, t. 130, p. 724.

former, mais il ne se transforme complètement qu'entre 149-150° et ne passe qu'entre 330-345°.

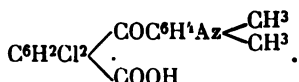
L'anhydride fond entre 183-185°. C'est un corps très stable, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude où il se transforme en acide. Il est cristallisable dans CS₂, C⁶H⁶ et C⁶H⁵CH₃. L'alcool et l'éther le dissolvent difficilement.

C'est avec cet anhydride que j'ai préparé une série de corps nouveaux tout à fait comparables à ceux obtenus par MM. Haller et Umbgrowe au moyen de l'acide tétrachloré.

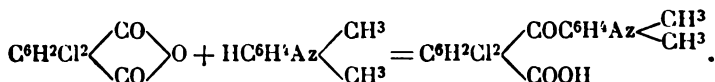
Mais, tandis que dans le cas de l'acide o.-tétrachloré, il n'y a qu'un seul isomère, dans le cas des acides dichlorés il y en a quatre à étudier successivement. Je me suis occupé pour le moment de l'acide 1.2-3.4 (1), que j'ai transformé en anhydride fondant entre 183-185°.

J'ai déjà obtenu les dérivés suivants :

1° *L'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré*



Cet acide résulte de la condensation de l'anhydride dichlorophtalique avec la diméthylaniline par la méthode de MM. Friedel et Crafts, en présence du chlorure d'aluminium. L'opération se fait dans les conditions qui ont été recommandées par MM. Haller et Guyot pour les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques :



Voici comment on opère : dans une capsule de 5 litres en tôle émaillée on dissout 200 gr. AlCl₃ dans 200 gr. de diméthylaniline en présence de 500 cc. CS₂ qui empêche l'action destructrice du AlCl₃. On ajoute par petites portions 80 gr. d'anhydride dichlorophtalique pulvérisé. Il se produit une vive réaction que l'on peut provoquer (si besoin en est) en chauffant doucement dans l'eau chaude, il se dégage des torrents de gaz chlorhydrique. En hiver, il se forme une combinaison cristallisée de AlCl₃ dont on ne doit pas se préoccuper.

Après refroidissement, on élimine par décantation le CS₂ qui surnage, et il reste au fond une huile brune ou verdâtre, ces couleurs proviennent des réactions secondaires de peu d'importance.

(1) E. SEVERIN, *Comptes rendus*, t. 130, p. 723, 724, 725.

On traite l'huile brune par une faible solution d'acide sulfurique, 25 cc. dans un litre d'eau. Des torrents de gaz chlorhydrique se dégagent. L'acide se sépare en une masse pâteuse jaunâtre ou verdâtre que l'on lave à l'eau pour enlever le sel d'aluminium et l'excès de SO_4H^2 , puis on ajoute de l'eau et on chauffe en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à complète dissolution, il faut éviter un excès de CO_3Na^2 , car le sel de soude du nouvel acide n'est pas soluble dans une solution alcaline concentrée. Tout étant dissous, on décolore au noir animal, chauffant pendant une demi-heure et on filtre chaud. On a une liqueur jaune plus ou moins foncée, qui est le sel de soude de l'acide en question.

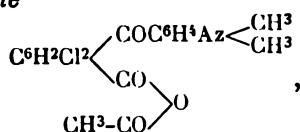
On épuise le résidu plusieurs fois par l'eau bouillante. On précipite ensuite l'acide par une solution d'acide sulfurique de 20 0/0. Il vaut mieux le précipiter à chaud. On obtient une masse jaune, pâteuse, que l'on dissout à chaud dans l'alcool éthylique, et on laisse cristalliser, on ajoute, s'il est nécessaire, une petite quantité d'alcool méthylique. Le rendement est de 60 0/0.

L'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré cristallise en paillettes jaunes fondant quand il est pur à 222°.

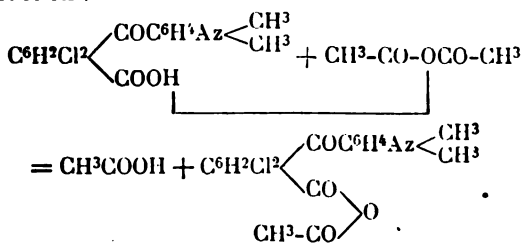
Il est très soluble dans le benzène, le toluène, l'éther, l'éthanol, moins soluble dans le méthanol et encore moins soluble dans l'acide acétique. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante. L'analyse de ce corps donne :

Substance, 0^{gr},2743; CO², 0^{gr},5706; H²O, 0^{gr},0951 — soit en centièmes, trouvé : C, 56,72; H, 3,88; pour Az, 4,19; pour Cl, 20,63 — calculé pour C¹⁶H¹³O³Cl²Az : C, 56,80; H, 3,84; pour Az, 4,14; pour Cl, 21,00.

L'anhydride mixte



est obtenu en traitant l'acide avec un excès d'anhydride acétique. Voilà la réaction :



Pour l'avoir cristallisé immédiatement, j'ai opéré de la manière suivante : dans un ballon de 500 cc. j'ai mis 40 gr. de mon acide avec 120 gr. d'anhydride acétique pur passant à 137°, 9. J'ai chauffé pendant 2 heures au bain-marie, laissant refroidir, tout se prend en masse. Les cristaux essorés à la trompe, puis cristallisés dans un mélange chaud de benzène et d'alcool bouillant, donnent des paillettes blanches très brillantes.

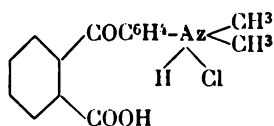
La solution qui reste après la séparation des cristaux, distillée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse et reprise par le benzène et par l'alcool bouillant, laisse de nouveau déposer des paillettes blanches d'anhydride.

L'anhydride acétyldiméthylamidobenzoïquebenzoyl dichloré est un corps blanc qui jaunit lentement à l'air, cristallise en gros prismes monocliniques.

Insoluble dans l'eau à toute température, il est très soluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme, moins soluble dans l'éthanol et le méthanol. Il fond à 170°. L'analyse donne : Substance, 0^{gr},2434 ; CO², 0^{gr},5069 ; H²O, 0^{gr},0869 — soit en centièmes, trouvé : H, 3.96 ; C, 56.77 — calculé pour la formule C¹⁸H¹³O⁴Cl²Az : H, 3.94 ; C, 56.84.

Ether méthylique $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{COC}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \\ \text{CO} - \text{OCH}_3 \end{cases}$ — J'ai essayé

d'abord de préparer cet éther par la méthode ordinaire. — Action de l'acide sur l'alcool en présence du gaz chlorhydrique sec, comme adjuvant. Mais en opérant ainsi, je n'ai obtenu que le chlorhydrate de l'acide :



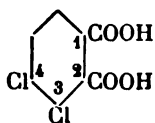
MM. Haller et Umbrowe, en voulant étherifier leur acide tétra-chloré, ont rencontré la même difficulté.

Leur acide ainsi que le mien entre dans la classe des acides non directement étherifiables étudiés par V. Meyer (1) qui a établi la règle suivante : toutes les fois qu'un carboxyle se trouve entre 2H en orto, substitués par deux radicaux négatifs comme CO², Cl¹³, F, Cl, AzO², etc., l'éthérification directe n'est pas possible.

Pour l'acide tétrachloré la chose était à prévoir attendu que tous les H étaient substitués par des atomes de Cl. Mais pour l'acide

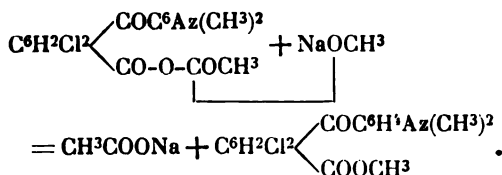
(1) *Berichte*, t. 27, p. 1586; t. 29, p. 842; t. 31, p. 504.

dichloré qui a encore 2H libres il fallait savoir quelle était la position de ces H vis-à-vis du groupement carboxyle. J'ai dit au commencement de cet article que Royer n'avait pas précisé la place des atomes de Cl dans son acide dichlorophthalique, mais il l'avait bien fixée en orto. Ce fait de refus d'éthérification directe vient à l'appui des positions 1.2-3.4 fixées par l'acide de Royer.

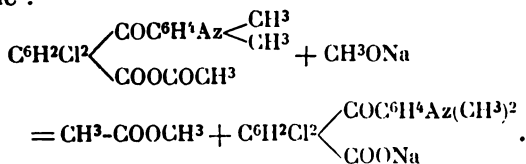


En même temps ce fait prouve que des deux carboxyles de l'acide phtalique dichloré c'est le carboxyle (1) qui réagit sur la diméthylaniline en présence de $AlCl_3$ tandis que (2) reste libre entre deux atomes négatifs un Cl d'un côté et le groupement $COC^6H^4Az(CH_3)_2$ de l'autre côté en (1).

Pour la préparation de cet éther, on part de l'anhydride mixte de l'acide et de l'alcoolate de sodium. Voilà les réactions :



Il pourrait se former aussi le sel de sodium de l'acide et l'acétate de méthyle :



Cette dernière réaction a toujours lieu quand on emploie un excès de sodium, mais, toutes les fois que l'on met la quantité théorique de Na, on a l'éther de l'acide le plus carboné.

On opère de la manière suivante : pour 20 grammes anhydride pur et sec en emploie 1^{er} 2 sodium que l'on dissout dans un excès d'alcool absolu, on ajoute l'anhydride et on chauffe pendant une demi-heure au BM. il se dépose un précipité qui est l'éther, on évapore à sec au BM. on reprend par l'eau pour dissoudre le sel de soude qui aurait pu se former, on épuise plusieurs fois au

benzène, on filtre la dissolution et on y ajoute un volume égal d'alcool éthylique bouillant. Après quelque temps il commence à se déposer des petits cristaux très réfringibles qui grossissent peu à peu.

L'éther méthylique cristallise en prismes monocliniques très réfringibles fondant à 160°. Soluble dans le benzène, l'éther ordinaire et l'alcool, il est insoluble dans l'eau à toute température. Par saponification, il donne l'acide fondant à 222°. L'analyse donne les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2387 ; CO², 0^{gr},5076 ; H²O, 0^{gr},0914 — soit en centièmes : trouvé, C, 57.98 ; H, 4.29 ; — calculé pour la formule C¹⁷H¹⁵O³Cl²Az, C, 58.02 ; H, 4.22.

L'éther éthylique C⁶H²Cl² $\begin{cases} \text{COC}^6\text{H}^4\text{Az} \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$. — Se prépare de

la même manière que l'éther méthylique en employant l'éthylate de sodium. Il se saponifie plus facilement que son homologue inférieur, aussi doit-on employer strictement la quantité théorique de sodium.

L'éther éthylique cristallise plus difficilement que le méthylique. Fines aiguilles blanches ou plutôt de gros cristaux monocliniques emprisonnant du benzène de cristallisation qu'ils perdent à l'air devenant opaques.

Solubles dans les dissolvants ordinaires. Il fond à 156°. Par saponification il donne l'acide fondant à 222°.

Dérivé nitrosé C⁶H²Cl² $\begin{cases} \text{COC}^6\text{H}^3\text{AzO} - \text{Az} \\ \text{COOH} \end{cases}$ $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$. — On l'obtient

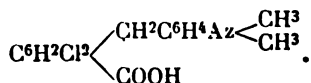
par l'action du nitrite de soude sur l'acide benzoylbenzoïque dichloré.

Dans un ballon de 500 on dissout à chaud 10 grammes d'acide dans un excès d'acide acétique cristallisable, quand la dissolution est froide, on y ajoute par petites portions un excès de nitrite, 3 grammes pendant 3 heures. On laisse reposer pendant 4 à 5 heures. Il se dépose un léger précipité jaune qui est le sel de soude du dérivé nitrosé. On décante et évapore la solution dans le vide pour éliminer l'excès d'acide acétique, on ajoute de l'eau et on traite à chaud par CO²Na². On laisse évaporer pendant 24 heures. Le sel de soude du dérivé nitrosé insoluble dans l'acétate de soude se dépose, on décante, on filtre et on décompose le sel par SO⁴H² à 20 0/0. On obtient un précipité résineux à structure cristalline, on le fait cristalliser dans l'alcool ou mieux dans l'acide acétique. Il cristallise en paillettes jaunes avec une molécule d'alcool qu'il perd

à l'air en brunissant. Il fond à 165° et se dissout dans tous les dissolvants ordinaires. L'analyse a donné les résultats suivants : Trouvé : C, 52,26; H, 3,35 — calculé pour $C^{16}H^{13}O^4Az^2Cl^2$: C, 52,31; H, 3,27.

Dosage d'azote : Substance, 0^{gr},3619; volume d'azote, 23^{cc},2; température, 17°; pression, 756,2 (1 cc. Az à 17° et 756,2 = 1^{mm},1714) — soit en centièmes, 7.50 au lieu de 7.71.

Acide réduit. — L'acide diméthylamidobenzylbenzoïque dichloré



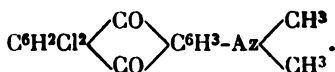
La réduction de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré a été effectuée en liqueur chlorhydrique par le zinc en grenailles. L'opération est très délicate et difficile à conduire, l'acide non réduit ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique dilué même à chaud. Il faut réduire pendant 4 à 5 heures à chaud. Il se forme une couche noire qui est un sel double formé du chlorhydrate de l'acide réduit et du chlorure de zinc, vers la fin de l'opération on neutralise l'excès d'acide chlorhydrique par la poudre de zinc. On laisse refroidir complètement, on élimine par filtration le chlorure de zinc, on reprend le résidu solide par l'eau et le carbonate de soude.

Le CO^3Na^2 décompose le sel double et transforme en même temps l'acide réduit en sel de soude soluble dans l'eau. On filtre et on précipite par l'acide acétique cristallisable. La grande difficulté est que l'acide réduit est un corps très délicat, qui se dissout même dans l'eau d'autant plus dans tous les acides avec lesquels on veut le précipiter. Pour avoir un bon rendement il faut prendre toutes les liqueurs dans lesquelles la précipitation a été faite incomplètement, les neutraliser de nouveau par le carbonate de soude et les évaporer jusqu'à sec. Sur le sel, acétate de soude, se dépose une huile brune qui est le sel de soude de l'acide, on reprend par très peu d'eau, ce sel est plus soluble que l'acétate, on sépare la solution et on la sursature d'acide acétique.

Le résidu de zinc est repris plusieurs fois par l'eau et traité de la même manière. Opérant soigneusement on a un rendement de 40 0/0.

L'acide benzylbenzoïque ainsi préparé se présente comme une poudre d'un blanc jaunâtre qui brunit à l'air à cause des impuretés. Il cristallise très difficilement dans l'alcool méthylique. Pour l'avoir

crystallisé on le dissout dans l'éther sec (distillé sur du sodium) et on le laisse plusieurs semaines en repos dans un petit matras. Fines aiguilles blanches fondant à 225°. Soluble dans tous les dissolvants même soluble dans l'eau à chaud. Cet acide me servira à préparer l'antraquinone correspondante :



(Laboratoire de chimie organique de M. Haller, à la Sorbonne.)

N° 72. — Contribution à l'étude sur les pétroles de Roumanie;
par **MM. L. EDELEANU** et **G. A. FILITI.**

Nous avons divisé cette étude en deux parties :

1° L'étude chimique tendant à faire connaître la nature intime des pétroles bruts par la détermination de la constitution des corps dont ils sont formés. — Cette partie sera exposée dans une série de notes dont nous donnons ici celles relatives aux hydrocarbures benzéniques.

2° L'étude des propriétés physiques et techniques qui intéressent de si près l'industrie de la raffinerie des pétroles.

PREMIÈRE PARTIE.

La composition chimique des pétroles bruts de Roumanie.

Quoique le pétrole soit connu des temps les plus reculés, on n'a commencé à l'étudier au point de vue de sa nature chimique que depuis 40 ans à peine. Depuis peu de temps et grâce aux progrès réalisés par les nouvelles méthodes d'investigation, on a commencé à étudier et à préciser la nature et la composition de ce produit si complexe. Ces déterminations ne sont que partielles, une connaissance complète de la question est encore loin d'être réalisée.

Le pétrole brut tel qu'on l'extrait de la terre se présente sous la forme d'un liquide huileux, d'une couleur variant entre le jaune clair transparent et le noir brun ou verdâtre opaque, et ayant une densité comprise entre 0,730 et 0,97 (1).

Dans leur composition élémentaire, il entre comme éléments principaux le carbone et l'hydrogène, et comme éléments secondaires l'oxygène, le soufre et l'azote.

(1) Höfer, *Das Erdöl und seine Verwandten*. Braunschweig, 1888, p. 29.

D'après les analyses de plusieurs chimistes qui se sont occupés de ces études, il résulte que le carbone et l'hydrogène composent presque exclusivement le pétrole. Cependant l'on a constaté dans certaines variétés une quantité importante d'oxygène atteignant presque 6.9 0/0 (1).

Dans les pétroles roumains, on n'a pu constater que des traces de corps oxygénés, fait qui a été communiqué à la Société des sciences physiques de Bukarest, par M. le Dr Saligny, dans la séance du 25 juin 1899 (2).

Les analyses faites par nous confirment aussi ces faits :

PROVENANCE DU PÉTROLE.	NUMÉRO.	CARBONE p. 100.	HYDROGÈNE p. 100.
Câmpeni-Parjol.....	1	85.67	14.11
Département de Bacau.....	2	85.87	13.89
Matita.....	1	86.62	12.64
Département de Prahova.....	2	86.95	12.38
Busteniari.....	1	86.11	13.70
Département de Prahova.....	2	86.48	13.40
Berca-Pacletle.....	1	85.24	13.60
Département de Buzcu.....	2	81.85	13.81
	3	85.16	13.73

La présence des corps oxygénés dans le pétrole brut provient surtout des oxydations au contact de l'air, fait reconnu aussi par Krämer et par les industriels sous le nom de *résinification*, phénomène accompagné d'une augmentation de la densité.

Hell et Médinger (3) ont les premiers reconnu et établi la nature de quelques-uns de ces corps oxygénés. Ces savants étudiant dans l'année 1874 un pétrole roumain, y ont découvert un corps acide ayant comme formule $C^{11}H^{20}O^2$, mais ils n'en ont pas déterminé la constitution chimique.

Markownikoff et Oglobin (4) plus tard, ont constaté et indiqué d'autres corps oxygénés dans le pétrole et spécialement des phé-

(1) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Comptes rendus*, t. 66, p. 442; t. 68, p. 485; t. 69, p. 1007.

(2) *Bull. Soc. sciences*, t. 8, n° 4 et 5. Bucharest.

(3) *D. ch. G.*, t. 7, p. 1216; t. 10, p. 451.

(4) *Ibid.*, t. 19, p. 349; t. 20, p. 596.

nols. Ils ont démontré que la proportion d'oxygène croît avec les températures de distillation. Ainsi ils ont trouvé pour la fraction qui distille entre 220-230° C., jusqu'à 7 0/0 d'oxygène. En outre, ils ont isolé d'un pétrole de Bakou (Russie) les acides undécánaph-ténique et duodécánaph-ténique. Ce dernier acide est identique à celui trouvé par Médinger et Hell dans un pétrole roumain.

Nous parlerons de la constitution des acides dans un prochain travail traitant de l'action des alcalis sur les pétroles de Roumanie. Ici, nous ferons remarquer que nous avons constaté la présence de corps oxygénés solubles dans les alcalis, et leur quantité est plus forte dans les pétroles plus denses comme ceux de Matita et Sarata (voyez les tableaux synoptiques à la fin).

On trouve aussi dans certains pétroles roumains de minimes quantité de soufre et d'azote. Le soufre y entre pour une très petite quantité (1). Jusqu'à ce jour, on ne connaît pas d'une façon précise la constitution des corps du pétrole dans lesquels entrent comme éléments le soufre et l'azote. Les conclusions tirées des études faites jusqu'à présent dans cette voie sont, ou bien contra-dictoires ou bien pas assez justifiées.

A cette occasion, nous ferons remarquer que certains de nos pétroles donnent des réactions thiophéniques avec l'acide sulfu-rique et les nitrites. Cette réaction nous a été donnée par le pétrole de Bustenari d'une façon tout à fait caractéristique. Il est possible que, dans nos pétroles, le soufre se trouve dans les corps à carac-tères thiophéniques (2).

Dans la composition des pétroles le rôle important est tenu par les hydrocarbures.

Jusqu'à ce jour on a trouvé et étudié dans les pétroles des corps appartenant aux séries suivantes d'hydrocarbures ;

1 ^{re} Série du méthane.....	$C^mH^{2m} + 2$
2 ^{de} Série éthylénique.....	C^mH^{2m}
3 ^{de} Série acétylénique.....	$C^mH^{2m} - 2$
4 ^{re} Série du benzène.....	$C^mH^{2m} - 6$
5 ^{re} Série des cyclohexanes ou des hexahydroben- zènes (ou hydrocarbures cycliques saturés).....	C^mH^{2m}

L'on a constaté, mais plus rarement, la présence des hydrocar-bures plus pauvres en hydrogène, mais jusqu'à présent l'on ne possède aucune donnée sur leur constitution. Une séparation quantitative des hydrocarbures du pétrole n'a pu encore être faite,

(1) G. A. FILITI, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 338-41.

(2) PFEIFFER, *Bull. Soc. sciences*, t. 8, n° 6. Bucharest.

car l'on conçoit facilement les grandes difficultés qui se présentent dans un pareil travail, où l'on rencontre un nombre considérable de corps se ressemblant beaucoup et au point de vue chimique et au point de vue physique.

Néanmoins, pour certains pétroles, l'on a pu établir la proportion de quelques séries d'hydrocarbures. Ainsi, dans les pétroles de Pensylvanie, l'on a déterminé les hydrocarbures de la série du méthane, dans ceux de Russie les hydrocarbures cycliques saturés ou naphthènes, dans ceux de Galicie, jusqu'à un certain point, les hydrocarbures benzéniques. Ces déterminations sont seulement qualitatives.

Sur les pétroles de Roumanie, à part les travaux de Hell et Médinger sur les dérivés oxygénés du pétrole, et d'une observation de M. Saligny (1), qui tend à déduire de l'indice de réfraction la présence de l'hexane dans une fraction du pétrole de Govora, l'on n'a encore rien fait dans ce sens.

Nos études dans ce sens ont commencé avec un pétrole de Berka du département de Buzeu. Le pétrole se présente sous l'aspect d'un liquide huileux, d'une couleur brune-noire et avec une odeur d'éther. Sa densité est de 0,824 à 15° C.

Fractionné dans le ballon Engler il donne :

Produits distillant jusqu'à 150° C.....	23.19 %
Produits distillant entre 150-300° C.....	46.30
Résidu.....	38.24

Le résidu est très riche en paraffine.

Sa composition élémentaire calculée en prenant la moyenne de trois combustions est la suivante :

C	85.08
H	13.71
O	"
S	0.20

Ensuite nous avons cherché à caractériser les séries d'hydrocarbures qui entrent dans sa composition et à déterminer les représentants de ces séries.

Quoique la distillation fractionnée ne puisse nous offrir les moyens d'isoler ces hydrocarbures d'une façon nette, néanmoins nous l'avons adoptée pour nous faciliter un peu la tâche, en séparant ou isolant de nombreux groupes qui distillent entre des

1 Bull. Soc. sciences, t. 8, n° 4 et 5, p. 357. Bukarest.
SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XXIII, 1900. — Mémoires.

intervalles de température assez rapprochés. De cette façon, nous avons diminué le nombre des corps distincts dans un groupe, de sorte que l'on a pu employer des méthodes directes ou indirectes avec des résultats plus précis.

Nous avons fractionné le pétrole d'abord de 50° C. en 50° C. Ensuite les fractions jusqu'à 100° C., on les a refractionnées plusieurs fois de 10° C. en 10° et ensuite de 5° en 5° pour rendre aussi grande que possible la séparation des produits légers si facilement entraînaibles les uns par les autres.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les dernières fractions sur lesquelles ont porté nos recherches.

Fractions.	Densités.	Fractions.	Densités
Entre 25-30°.....	0,6242	Entre 130-140°.....	0,7704
— 30-35°.....	0,6306	— 140-150°.....	0,7742
— 35-40°.....	0,6369	— 150-160°.....	0,7775
— 40-45°.....	0,6489	— 160-170°.....	0,7810
— 45-50°.....	0,6604	— 170-180°.....	0,7855
— 50-55°.....	0,6722	— 180-190°.....	0,7910
— 55-60°.....	0,6818	— 190-200°.....	0,7986
— 60-65°.....	0,6965	— 200-210°.....	0,8025
— 65-70°.....	0,7316	— 210-220°.....	0,8063
— 70-75°.....	0,7297	— 220-230°.....	0,8124
— 75-80°.....	0,7409	— 230-240°.....	0,8200
— 80-85°.....	0,7382	— 240-250°.....	0,8255
— 85-90°.....	0,7402	— 250-260°.....	0,8304
— 90-95°.....	0,7415	— 260-270°.....	0,8335
— 95-100°.....	0,7475	— 270-280°.....	0,8350
— 100-110°.....	0,7522	— 280-290°.....	0,8365
— 110-120°.....	0,7603	— 290-300°.....	0,8365
— 120-130°.....	0,7622		

De l'examen de ce tableau, on voit que les densités de ces fractions sont supérieures à celles des hydrocarbures de la série du méthane qui distillent aux mêmes températures. Ainsi, la fraction qui distille entre 65-70° C. (la même pour l'hexane linéaire et peut-être un peu pour le pentane et l'heptane) a une densité de 0,7136 moindre que la densité de l'heptane linéaire pur qui bout à 97° C.

De ces faits, on peut déduire que ces différentes fractions ne sont pas composées exclusivement d'hydrocarbures de la série du méthane, mais elles doivent forcément être mêlées à d'autres hydrocarbures ou corps appartenant à d'autres séries à densités plus fortes, comme par exemple ceux de la série de l'éthène, du cyclohexane, du benzène, etc.

Conduits par cette remarque, nous avons cherché d'abord à éliminer toutes les autres séries qui pouvaient être mêlées à la série du méthane, donc notre premier soin fut de nous débarrasser des séries non saturées représentées principalement par celles de l'éthène et du benzène.

On sait que les hydrocarbures de la série du benzène se distinguent des hydrocarbures de la série du méthane et du cyclohexane, par leur grande facilité de former des dérivés nitrés avec l'acide azotique fumant, tandis que les autres ne sont attaqués par cet acide que dans des conditions spéciales.

Cette propriété nous a servi pour séparer les corps de la série benzénique.

L'acide azotique fumant attaque le pétrole brut avec beaucoup de violence. Les dérivés nitrés obtenus directement du pétrole brut se présentent sous la forme d'une masse jaune brunâtre visqueuse, mais d'où l'on ne peut séparer aucun corps bien déterminé. En opérant sur les fractions indiquées dans le tableau cité plus haut, on obtient des résultats tout différents.

Ainsi la fraction comprise entre 25-50° C. ne s'attaque pas par l'acide azotique fumant. Les hydrocarbures de cette fraction par conséquent n'appartiennent pas à la série benzénique, ce qui, du reste, est normal, car le premier terme de cette série, le benzène, bout à 81° C.

Nous avons fait ensuite agir sur la fraction comprise entre 50-55° C., l'acide azotique fumant et les produits de la réaction nous les avons versés dans de l'eau. Immédiatement nous avons été frappés par l'odeur caractéristique qui s'est dégagée et qui est celle du nitrobenzène. La quantité obtenue a été trop petite pour qu'on puisse l'étudier complètement. Elle devient plus forte dans les fractions suivantes jusqu'à celle qui distille entre 80-85° C. Les fractions comprises entre 70-75° et 75-80° donnent une quantité de dérivés nitriques plus abondante. Lorsque l'on verse les produits de la réaction dans de l'eau, il se sépare trois couches : la couche supérieure formée par les hydrocarbures non attaqués, une couche moyenne composée par la solution acide, et une couche inférieure formée par une huile lourde, présentant tous les caractères du nitrobenzène. Ce liquide préalablement séché et distillé, bout entre 208-209° C. Les analyses élémentaires nous ont donné, trouvé : (I) C, 58.34; H, 4.30; Az, 11.46 — (II) C, 58.27; H, 4.37; Az, 11.60 — calculé pour $C^6H^5AzO^2$: C, 58.54; H, 4.06; Az, 11.38.

La même fraction nous a donné par une nitration plus énergique une masse cristalline. Cette masse reprise par l'alcool donne

en cristallisant des aiguilles longues presque incolores, ayant comme point de fusion 92° C. L'analyse élémentaire de ce corps nous a donné, trouvé : C, 43.47; H, 3.09; Az, 17.13; — calculé pour $C^6H^4(AzO^2)^2$: C, 42.85; H, 2.38; Az, 16.67.

Ce dernier corps représente par conséquent le *dinitrobenzène* dans la position *méta* 1.3. En le réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu les bases correspondantes l'*aniline*, la *métanitraniline* et la *phénylenediamine méta*, toutes faciles à déterminer.

Les fractions qui distillent entre $80-85^{\circ}$ et jusqu'à la fraction qui distille entre $95-100^{\circ}$ donnent aussi des dérivés nitrés qui sont composés par les dérivés décrits plus haut, et par deux autres dérivés dont la description suit.

Les fractions qui distillent entrent $95-100^{\circ}$, entre $100-110^{\circ}$ et entre $100-115^{\circ}$, donnent des réactions plus puissantes avec l'acide azotique fumant, que celles qui distillent à des températures plus basses.

Avec ces fractions, nous avons obtenu par la nitration deux corps :

1° Le premier est une huile dense qui distille à 218° . Sa composition élémentaire est, trouvé : C, 61.22; H, 5.35; Az, 10.74 — calculé pour $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$: C, 61.31; H, 5.11; Az, 10.22.

Ce corps est le *mononitrotoluène ortho* 1.2 et sa base nous l'avons obtenue par réduction.

2° Le deuxième corps est une masse cristalline qui donne en cristallisant, dans une solution alcoolique, des cristaux aciculaires fondant à 72° C. L'analyse élémentaire nous a donné, trouvé : (I) C, 46.22, H, 3.24; Az, 15.20 — (II) C, 46.08; H, 3.40; Az, 15.72 — calculé pour $C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$: C, 46.16; H, 3.29; Az, 15.38.

De l'étude de ce corps et de ces analyses, il résulte que le corps obtenu est le *dinitrotoluène dans la position* 1.2.4. Avec ce corps nous avons pu obtenir le *nitroamidotoluène* et la *toluenediamine-1.2.4*, ayant le point de fusion 99° C.

Les fractions qui suivent jusqu'à 130° nous ont donné par nitration un mélange de ces deux corps décrits plus haut, avec d'autres nouveaux corps dont l'un est liquide et l'autre solide cristallisant sous formes d'aiguilles fines. Ce dernier corps est difficilement soluble dans alcool, plus soluble dans le chloroforme et l'acide acétique. L'ayant fait cristalliser d'une de ces solutions il fond à 182° . L'analyse élémentaire nous a donné, (I) C, 40.01; H, 3.16

— (II) C, 10.15; H, 3.25 — calculé pour $C^6H<\frac{(CH^3)^3}{(AzO^2)^3}$: C, 39.83; H, 2.90.

Ce corps est le *trinitroxylène* ou le *phénediméthyle-1.3 trinitro-2.4.6*.

Nous avons obtenu les mêmes dérivés avec les fractions suivantes jusqu'à 155° et 160° C. A partir de cette température, les dérivés nitrés du xylène se trouvent mêlés aux dérivés nitrés des autres hydrocarbures de la même série et spécialement nous avons séparé de la fraction 170-180° C. le *trinitromésitylène* ayant le point de fusion de 232°.

Nous avons obtenu encore avec les fractions supérieures des dérivés nitrés bien caractérisés dont l'un a le point de fusion de 320° C.

Dans un prochain mémoire nous donnerons la description de ces corps.

Ce qui ressort clairement de toutes ces recherches et de ces dérivés, c'est que le pétrole de Berka contient des quantités importantes d'hydrocarbures de la série benzénique.

Les essais faits sur les autres pétroles de Roumanie nous ont démontré que presque tous contiennent des hydrocarbures de cette série. Les uns en quantités extrêmement petites, comme ceux de Casin et de Resca, les autres en quantités suffisantes pour permettre leur étude complète comme ceux de Campeni-Parjol, Colibasi, etc.

Dans un prochain mémoire, nous décrirons ces dérivés nitrés ainsi que les hydrocarbures de la série du méthane et du cyclohexane que nous avons déjà séparés.

DEUXIÈME PARTIE.

L'étude des propriétés physiques et techniques des pétroles de Roumanie.

Dans l'année 1891, MM. les D^r Saligny, Istrati et l'ingénieur Coucou ont publié un mémoire sur les propriétés physiques d'un nombre assez considérable de pétroles bruts de Roumanie et dernièrement M. Saligny et Pfeiffer ont encore complété ces recherches.

Notre travail s'est porté de préférence sur un grand nombre de pétroles bruts de diverses provenances, qui nous ont été remis par le service des mines du ministère des Domaines et de l'Industrie. Le prélèvement de ces échantillons a été fait par les ingénieurs régionaux avec tous les soins possibles et leur expédition nous a été

faite dans des récipients en fer hermétiquement clos. Les cinq tableaux synoptiques de la fin résument les résultats de nos recherches. Dans ce qui suit, nous donnons une description succincte de toutes les propriétés des pétroles roumains.

La couleur. — La couleur varie du jaune clair transparent (pétrole de Campeni-Parjol) et du rouge clair transparent (pétrole de Predeal) jusqu'au brun et noir opaque. La caractéristique commune pour tous, c'est leur fluorescence verdâtre.

Densité. — La plus petite densité est celle du pétrole de Campeni-Parjol qui, à 15° C. est de 0,7833, et la plus forte est celle de Sarata-Tohani égale à 0,9050. Il faut mentionner ici une densité exceptionnelle de 0,9443 indiqué par M. le Dr Saligny (1) dans un pétrole brut de Ocnita.

En général, pour les pétroles puisés directement aux puits, la densité varie entre 0,7900 et 0,8700.

La classification faite par plusieurs savants étrangers, basée sur la densité, qui divise la Roumanie en deux grandes régions pétrolifères différentes, ne se trouve pas justifiée par les faits, car ces deux régions contiennent des pétroles de toutes les densités.

Il y a une seule remarque à faire à ce sujet, que les pétroles les plus clairs comme couleur, sont en même temps les moins denses et les plus foncés et opaques sont les plus denses. Ceci, du reste, s'explique très facilement, car ceux à couleur claire se sont tout simplement purifiés et dégoudronnés par une filtration naturelle à travers des couches argileuses poreuses qui sont douées de la propriété de décolorer en retenant les corps amorphes, du pétrole.

Odeur. — La grande majorité des pétroles Roumains dégagent une odeur faiblement éthérée et agréable, sauf quelques-uns qui sont doués d'une forte odeur alliagée et quelquefois d'hydrogène sulfuré.

Explosibilité. — Le point d'explosion a été déterminé avec l'appareil Abel Pensky. Presque tous font explosion au-dessous de 0° en contact d'une flamme. Ceux qui nous donnent un point d'explosion plus haut que 0° comme ceux de Gura-Ocnita, Tega, Matita ont été probablement puisés non pas directement aux puits, mais dans les réservoirs, d'où les hydrocarbures très légers et gazeux se sont évaporés.

Viscosité. — La viscosité a été déterminée avec l'appareil Engler à 20° C., l'eau à 20° C. étant prise égale à 1. Le pétrole de Campeni-Parjol offre la plus petite viscosité (1,04); la plus forte est

(1) Voir le travail cité.

donnée par le pétrole Sarata-Tohani qui est égale à 4,88. MM. les Dr Istrati et Saligny ont trouvé pour un pétrole de Sarata une densité égale à 35. Ceci ne peut être considéré que comme une exception, qui, probablement, est due à une longue stagnation du pétrole dans un réservoir. En général (voyez les tableaux de la fin) la viscosité varie entre 2,00 et 2,80. Les autres, comme ceux de Sarata-Tohani, qui présentent une viscosité plus forte, la doivent probablement à un long contact avec l'air et par conséquent à une volatilisation continuelle des hydrocarbures légers et à l'oxydation. Cette oxydation au contact de l'air est très forte car nous avons trouvé des quantités assez appréciables de ces produits d'oxydation solubles dans les alcalis.

Point d'ébullition. — Presque tous bouillent entre 25° C. et 62° C. Nous avons trouvé qu'il serait superflu et sans aucun intérêt de noter le point précis d'ébullition, car, pour les pétroles de même origine, il y a une variation très grande.

Produits de distillation. — Parmi toutes les méthodes employées dans les laboratoires pour les distillations fractionnées, nous avons choisi celle indiquée par Engler à cause que :

1° Les conditions de travail étant bien établies, on obtient des résultats assez concordants ;

2° Elle est adoptée par la plus grande partie des chimistes étrangers et permet une comparaison facile de nos pétroles avec les autres étrangers.

Néanmoins, pour pouvoir étudier plus facilement et plus complètement les diverses fractions de distillation prise de 25° en 25° C. nous avons en outre fait distiller deux litres de chaque pétrole dans un récipient en cuivre d'une capacité de trois litres.

Jusqu'à 150° C. le récipient en cuivre a été muni d'une colonne Le Bel-Henninger. La hauteur, à partir de la surface supérieure du liquide jusqu'au tube adducteur des vapeurs, a été d'environ 0^m,65. Pour les produits distillant entre 150-300°, nous avons supprimé la colonne Le Bel-Henninger et remplacé par un simple tube de distillation, de telle façon que la hauteur à partir de la surface supérieure du liquide s'est trouvée réduite à environ 0^m,30. A partir de 300° C. la distillation a été faite sous pression réduite à l'aide d'une trompe Alvergnyat.

Nous avons adopté ce procédé pour diminuer les décompositions qui se produisent pendant la distillation à partir de 150° C. dans les appareils à colonnes, et à partir de 300° C. pour tous les appareils aussi petites qu'elles soient les distances entre les surfaces liquides et les tubes adducteurs des vapeurs. Ces décompositions

font baisser le point d'explosion des essences lampantes et diminuent considérablement les viscosités et les densités des huiles lourdes.

Nos tableaux synoptiques (à la fin) donnent tous les résultats des distillations fractionnées par la méthode Engler et par la méthode adoptée par nous et décrite ci-dessus. Il est évident que les résultats obtenus par ces deux voies sont distincts jusqu'à un certain point. Nous ferons remarquer cependant que les résultats obtenus avec n'importe quelle méthode de laboratoire diffèrent beaucoup de ceux obtenus dans l'industrie, où les rendements dépendent de beaucoup de facteurs, comme par exemple, les formes des récipients de distillation, le métal avec lequel elles sont construites, la marche du chauffage, etc. Néanmoins, les données des laboratoires présentent toujours une grande importance, car elles nous permettent les comparaisons et nous offrent de précieuses indications sur les caractères et les qualités des dérivés qu'on obtient.

Propriétés des benzines ou produits qui distillent entre 0° et 150° C. — Les tableaux synoptiques de la fin indiquent les densités de ces benzines. L'odeur, en général, est faiblement éthérée, sauf quelques produits qui ont une odeur caractéristique forte et désagréable, comme ceux obtenus des pétroles de Bustenari, Buzeu, Lucacesti. Cette odeur disparaît en général par le traitement à l'acide sulfurique. Les plus pures et les plus parfaites benzines sont données par le pétrole de Campeni-Parjol.

Propriété des essences lampantes. — Au point de vue industriel, il est nécessaire de connaître la viscosité, la densité et le point d'explosion. Les plus denses sont données par les pétroles de Sarata-Tohani, Pacureta-Matita, Gura-Ocniti. Les plus petites densités sont données par ceux de Campeni-Parjol, Casin, Poiana-Verbilau, Plopeni. Les plus visqueuses sont fournies par les pétroles de Sarata, Lucacesti, Casin, Gura-Ocniti. Les moins visqueuses sont données par ceux de Campeni-Parjol, Slobozia-Vrajitorea, Predeal. Le point d'explosion le plus haut se présente pour les lampants tirés des pétroles de Campeni-Parjol (qui a un point d'explosion exceptionnellement haut), ensuite ceux de Poiana-Verbilau, Glodeni, Tintea, Poiana-Campina, Casin. Les plus bas sont donnés par ceux de Gura-Ocniti, Lucacesti, Resca.

Au point de vue de leur richesse ou teneur en benzines, les plus pauvres sont ceux de Sarata-Tohani, Matita-Glodeni, Recen, Lucacesti, qui donnent moins que 10 0/0. Ceux qui donnent plus que 20 0/0 sont ceux de Predeal, Slobozia-Vrajitorea, Poiana-Verbilau, Apostolache, Casin. Tous les autres contiennent entre 10 et 20 0/0.

Les plus riches en lampants sont ceux de Parjol-Campeni, Poiana-Verbilau, Berka. Les plus pauvres sont ceux de Tintea, Slobozia-Vrajitorea.

En tenant compte en plus, des viscosités et des densités, on peut se faire un criterium exact de la richesse industrielle en lampants.

Nous avons cru intéressant de déterminer les quantités de paraffine dans quelques pétroles très riches en cette substance. Tous les pétroles de Roumanie en contiennent plus ou moins. Nous avons employé pour séparer la paraffine la méthode indiquée par Holde (1). Nous avons opéré sur les fractions lourdes dans lesquelles passent les paraffines, et les données quantitatives indiquées dans nos tableaux de la fin, se rapportent en poids à 100 parties d'huiles paraffineuses. Le pétrole de Slobozia-V. est le plus pauvre en paraffine. Les pétroles de Predeal quoique très pauvres en huiles lourdes, sont néanmoins très riches en paraffine. Ce qui est très important au point de vue industriel, c'est que l'extraction de la paraffine est très facile pour le pétrole de Predeal.

Huiles lourdes distillant au-dessus de 300° C. — Nous avons obtenu ces huiles à l'aide d'une dépression qui présente pour ces opérations des avantages exceptionnels au point de vue des qualités des produits obtenus. En effet, à l'aide d'une diminution de pression, les fractions distillent à des températures beaucoup plus basses et par conséquent les décompositions sont presque supprimées. De cette façon, on obtient des produits plus visqueux, plus purs et plus denses.

Les huiles les plus visqueuses sont données par les pétroles de Gura-Ocniti, Resca, Tintea. Les plus inférieures huiles sont fournies par les pétroles de : Casin, Lucacesti, Glodeni.

En résumé nous pouvons dire que les meilleurs lampants, essences et paraffines sont fournis par les pétroles de Campeni-Parjol, Casin, Poiana, Plopeni, Predeal Berka et les meilleures huiles lourdes par les pétroles de Gura-Ocniti, Tintea, Sarata.

Nous remercions beaucoup à cette occasion M. l'ingénieur J. Tanasescu qui nous a donné son précieux concours dans les déterminations des propriétés physiques et des fractionnements de ces pétroles.

(Travail fait au laboratoire du service des mines au ministère des Douanes et de l'Industrie, à Bukarest.)

(1) *Chem. Revue*, 1897, p. 4 et 21.

TABLEAU I. — *Spécification des origines et des*

Numéro d'ordre.	DÉPARTEMENT.	COMMUNE.	PUITS OU RÉSERVOIR.
1	Dambovita	Colibasi.....	N° 16. Concession de M. Grigori
2		Gura-Oenitei.....	N° 34. Concession de M. N. Rue priété de l'Etat).
3		Ocnita (Resca).....	N° 10. Concession de M. Grigori priété de l'Etat).
4		Glodeni.....	Propriété de MM. M. Balasescu
5		Monteoru (Sarata I).....	N° 375. Propriété des héritiers L'exploitation « Steaua-Romana
6	Buzau.....	Monteoru (Sarata II).....	Bain « Păcura Mare n° 1. I « Steaua-Romana ».
7		Sarata-Tohani.....	Réservoir.....
8		Tega.....	Réservoir.....
9		Berca.....	Propriété de M. Costa-Foru.....
10		Slobozia-Vrajitorea.....	Propriété de M. Col. Capsa et C
11	Prahova.....	Campina.....	Réservoir.....
12		Id.....	Réservoir.....
13		Bustenari I.....	Réservoir.....
14		Bustenari II.....	Réservoir.....
15		Recea.....	Sonde n° 4.....
16		Plopeni.....	Réservoir.....
17		Poiana de Verbilau.....	Puits. L'exploitation de MM. B ghiu si Schapper.
18		Poiana (Campina).....	Propriété de la Société d'Amste « Ionel ».
19		Poiana (Prahova).....	Réservoir.....
20		Tintea.....	Sonde n° 6. Exploitation de la landaise-Romaine.
21		Plaiul Telesjen (Predeal).....	Propriété de M. I. Christian Stel
22		Pacureti (Matita).....	N° 2. Propriété de l'Etat (Co M. C. N. Steriade).
23		Apostolache.....	N° 2. Propriété de l'Etat (Co M. G. Dimitria).
24		Id.....	Réservoir.....
25		Recea.....	Réservoir.....
26		Campeni-Parjol.....	Réservoir.....
27		M ^{te} Casin.....	N° 1. Propriété de l'Etat (Tigan
28		Id.....	N° 5. Propriété de l'Etat (Fund
29		Id.....	N° 8. Propriété de l'Etat (Ponce
30		Id.....	Sonde n° 1.....
31	Bacau.....	Id.....	Réservoir.....
32		Hindichi-Lucacesti..... (Bain Ciliuia).	Puits 163. Propriété de M. A. M
33		Lucacesti-Gireseanca.....	Puits 218. Propriété de M. I V
34		Lucacesti-Ratiloiu.....	Puits 168. Propriété de M. C. Z
35		Lucacesti-Chioreuta..... (Valea Arinilor).	Puits 220. Propriété de M. I. I.
36		Tetcani.....	Propriété de M ^{me} Roseti.....

s de 36 pétroles bruts de Roumanie.

NUMÉRO	COULEUR.	ODEUR.	VISCOSITÉ prise à 20° C. avec le viscosimètre Engler (eau = 1).	POINT d'explosion à l'appareil Abel-Pensky	Température d'ébullition dans le ballon Engler.
15° C.					
3411	Noir-vert.	Forte, désagréable.	1,40	sous 0° C.	Entre 25 et 60° C.
5728	Brun-olive.	Agréable.	1,69	» 0	
6285	Noir.	Forte, désagréable.	1,30	» 0	
1457	Noir-olive.	Piquante, désagréable.	1,69	+ 9	
1765	Id.	Désagréable.	2,47	sous 0	
1740	Id.	Forte, désagréable.	2,64	» 4	
1850	Vert-olive.	Faible, agréable.	4,88	» 5	
1940	Noir-brun.	Faible.	2,67	» 14	
1980	Id.	Faible, agréable.	1,34	sous 0	
1981	Id.	Forte, terpénique.	1,22	» 0	
1454	Brun-vert.	Piquante, éthérée.	2,28	» 15	
1925	Id.	Faible, éthérée.	2,73	+ 21	
1570	Brun-noir.	Faible, agréable.	1,69	sous 0	
5535	Brun-noir.	Piquante, désagréable.	1,40	» 0	
1746	Noir-vert foncé.	Forte, désagréable.	1,81	» 0	
1800	Vert noirâtre.	Faible, agréable.	1,50	» 0	
1821	Vert grisâtre.	Piquante, désagréable.	1,17	» 0	
1830	Vert.	Faible, agréable.	1,34	» 0	
1850	Noir-vert.	Id.	1,10	» 0	
1850	Noir-olive.	Piquante, désagréable.	2,39	» 0	
18160	Rouge par transparence, vert par réflexion.	Agréable, éthérée.	1,10	» 0	
1,9428	Vert-brun.	Faible, désagréable.	2,34	» 3,3	
1,9050	Brun-verdâtre.	Désagréable.	1,18	sous 0	
1,8780	Noir.	Faible.	1,62	+ 5	
1,8560	Noir-vert.	Agréable, éthérée.	1,49	sous 0	
1,7823	Jaune clair.	Id.	1,03	» 0	
1,7989	Noir-vert.	Forte, désagréable.	1,17	» 0	
1,7453	Id.	Id.	1,20	+ 2	
1,8035	Id.	Odeur forte de pétrole.	1,20	sous 0	
1,7925	Brun foncé avec reflet verdâtre.	Odeur alliée très prononcée.	1,20	» 0	
1,4640	Noir.	Faible, agréable.	1,17	» 0	
1,8303	Noir-brun.	Id.	1,75	» 0	
1,8506	Id.	Faible, d'éther.	1,71	» 0	
1,8784	Noir.	Faible, agréable.	2,86	» 0	
1,8743	Noir-olive.	Id.	2,71	» 0	
1,8045	Noir-vert.	Id.	1,19	» 0	

TABLEAU II. — *Spécification des quantités obtenues avec le ballon de distillation Engler et de leurs densités de 36 pétroles bruts.*

Nombres d'ordre.	COMMUNE.	EN VOLUME P. 100.				EN POIDS P. 100.				OBSERVATIONS.
		Essences légères distillant entre 0 et 150° C.		Essences lampantes distillant entre 150 et 300° C.		Résidu au-dessus de 300° C. par différence.	Essences légères distillant entre 0 et 150° C.	Essences lampantes distillant entre 150 et 300° C.	Résidu par pesée directe.	
		Centimètres cubes.	La densité de la fraction à 15° C.	Centimètres cubes.	La densité de la fraction à 15° C.					
1	Colibasi.....	27,8	0,7382	36,0	0,8375	36,2	21,48	35,53	39,84	
2	Gura-Ocutel.....	36,0	0,7470	31,4	0,8500	43,6	22,34	30,70	46,72	
3	Oenita (Resca).....	36,8	0,7255	26,8	0,8440	34,4	31,97	20,13	38,30	
4	Glodeni.....	20,0	0,7490	36,4	0,8127	43,6	17,78	35,11	47,31	
5	Monteoru (Sarata I).....	12,8	0,7661	37,6	0,8140	49,6	11,21	36,38	51,53	
6	Monteoru (Sarata II).....	11,6	0,7575	37,2	0,8365	51,2	10,05	35,62	53,15	
7	Sarata-Tohani.....	0	"	44,0	0,8552	56,0	0	41,57	58,12	
8	Tega.....	12,0	0,7590	38,3	0,8407	49,7	10,85	36,58	52,71	
9	Berca.....	25,0	0,7608	46,5	0,8168	26,5	22,19	46,20	30,21	
10	Siobozia-Vrajitorea.....	54,0	0,7213	27,0	0,8366	19,0	40,12	28,32	22,56	Par dif.
11	Campina.....	18,0	0,7379	41,5	0,8257	40,5	15,71	40,55	43,74	
12	Id.....	2,5	"	22,5	0,8256	22,5	2,5	22,5	22,5	

Par dif.

Total 100 C.

17	Polana de Velbitu.....	33,75	0,7313	11,1	0,8112	25,84	18,67	36,58	11,63
18	Polana (Campina).....	21,0	0,7129	37,0	0,8190	12,0	18,67	36,58	11,63
19	Polana (Prilova).....	20,5	0,7333	45,0	0,8096	21,5	27,86	45,30	26,70
20	Titica.....	18,0	0,7498	31,8	0,8320	50,2	15,18	30,11	131,67
21	Plaiul-Telescu (Predent).....	21,5	0,7449	44,0	0,8167	31,5	22,35	44,08	31,51
22	Pacureti (Matia).....	12,2	0,7600	41,8	0,8334	46,0	10,34	40,58	48,87
23	Apo-lolache.....	32,5	0,7236	35,5	0,8111	32,0	20,08	35,02	31,12
24	Id.....	28,0	0,7680	38,0	0,8177	40,0	21,73	31,18	43,80
25	Recca.....	36,8	0,7253	26,8	0,8110	34,4	31,97	21,13	38,30
26	Campeni-Parjol.....	11,4	0,7170	45,6	0,8035	13,0	30,18	45,80	13,37
27	M. Casin.....	30,1	0,7213	33,2	0,8067	27,4	35,61	31,65	30,05
28	Id.....	32,2	0,7235	36,0	0,8015	31,8	28,90	35,91	31,30
29	Id.....	33,8	0,7385	38,8	0,8048	27,4	31,06	38,86	29,20
30	Id.....	39,6	0,7160	31,8	0,8070	24,6	35,73	36,40	26,61
31	Id.....	31,0	0,7279	39,5	0,8038	26,5	30,76	39,49	29,22
32	Hindiebio-Lucaresti (Datu Glioia).....	22,3	0,7335	30,5	0,8246	47,2	19,39	29,66	50,76
33	Lucaresti-Ciresenca.....	21,2	0,7310	31,6	0,8220	47,2	18,31	30,00	50,90
34	Lucaresti-Bailloiu.....	11,0	0,7505	33,0	0,8300	53,0	12,00	31,29	56,90
35	Lucaresti-Chiorescu (Valca Armatilor).....	41,5	0,7190	33,2	0,8332	53,3	12,50	30,85	55,66
36	Tetcani.....	31,5	0,7431	40,0	0,8004	25,5	31,98	40,34	27,48

TABLEAU III. — *Quantités en poids des produits de distill.*

TEMPÉRATURES de distillation des fractions.	DÉPART. DE DANDOVITA.				DÉPART. DE BUCOV.					
	Colibasi.	Gura-Oeniti.	Ocnita Schela Resca.	Clodeni.	Monteoru Sarata I.	Monteoru Sarata II.	Berca.	Slobozia Vrajitores.	Campina.	Busteniari.
0-25°.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
25-50°.....	1,62	2,01	2,50	0,53	0,27	0,18	»	2,74	»	2,48
50-75°.....	4,08	3,36	5,90	2,10	0,84	1,08	0,13	9,36	»	2,41
75-100°.....	4,80	4,92	5,55	4,83	2,88	1,89	4,03	12,83	5,21	6,67
100-125°.....	5,88	5,35	8,53	6,11	4,85	3,47	6,17	14,00	0,32	7,62
125-150°.....	6,72	7,25	9,32	6,42	3,30	4,22	6,32	10,38	1,82	5,83
150-175°.....	5,70	4,90	3,86	3,43	2,42	1,90	2,95	2,69	4,22	0,89
175-200°.....	3,09	7,36	5,61	3,80	1,89	4,11	3,57	7,13	2,29	7,38
200-225°.....	4,40	3,00	3,12	5,85	5,88	6,76	9,00	5,02	6,30	5,91
225-250°.....	7,15	3,99	6,00	6,85	6,74	6,66	12,25	3,63	9,80	5,49
250-275°.....	5,88	9,11	8,05	5,37	6,60	7,55	7,82	2,76	4,49	6,56
275-300°.....	8,94	10,74	7,55	7,64	11,51	10,60	8,40	1,92	10,40	7,63
Huiles lourdes obtenues par une distillation sous depression :										
300-370°.....	38,50	30,04	29,14	40,75	46,10	44,42	27,10	21,01	49,90	26,01
Pertes + CoRs....	5,19	8,03	4,78	6,32	6,72	6,46	2,04	3,73	3,85	5,12
Par l'addition de										
Essences :										
Entre 0 et 125°.	16,52	15,58	22,57	13,57	8,84	7,22	10,63	39,73	5,53	19,18
» 0 et 150°.	23,24	22,83	31,89	19,99	12,14	11,54	16,86	50,11	7,35	25,01
» 125 et 300°.	39,79	46,35	43,51	39,36	38,34	41,90	50,23	33,53	39,12	39,69
» 150 et 300°.	33,07	39,10	34,19	32,94	35,04	37,58	44,00	22,15	37,30	33,86

La distillation a été faite dans un récipient de cuivre avec 2 litres de pétrole distillés avec l'appareil ci-dessus indiqué pourvu d'une colonne Le Bel-Henry a été d'environ 0°,75. — Les fractions obtenues entre 150 et 300° surface du liquide jusqu'au coude adducteur était de 0°,35. — Les fractions

rales de 25° Celsius obtenues de 26 pétroles bruts de Roumanie.

DÉPARTEMENT DE BACAU.												
Tutea.	Predeal Plaiul Teleajen.	Pacureti Matla.	Apostolache.	Campeni Perjol.	M st Casin n° 4.	M st Casin n° 5.	M st Casin n° 8.	M st Casin (sonde n° 4).	Lucacesti Cillioia.	Lucacesti Ciresenca.	Lucacesti Ratiloiu.	Lucacesti Valea Arnilor.
"	"	"	0,37	"	0,46	"	"	"	"	"	"	"
0,77	"	0,49	3,86	0,37	2,24	2,20	1,31	2,91	1,34	1,45	0,60	0,46
1,48	2,16	1,17	3,92	2,06	5,56	3,67	2,03	4,51	2,38	2,53	1,48	1,93
2,84	5,44	1,81	6,81	13,57	8,44	8,00	7,14	8,80	4,35	4,79	2,19	3,23
6,17	8,03	3,17	8,06	13,14	8,27	6,55	11,92	10,30	3,75	3,22	1,21	3,21
6,38	7,87	4,29	5,26	13,64	8,66	10,08	7,51	8,36	6,30	6,87	4,27	4,57
0,93	0,53	0,53	0,65	6,94	4,58	3,92	3,79	2,55	1,47	2,43	1,33	1,44
2,64	6,42	1,76	4,76	8,97	3,81	4,91	6,79	7,22	2,55	3,53	2,60	3,98
7,81	9,10	9,37	8,37	9,97	5,89	5,72	9,75	8,27	1,66	5,02	5,28	3,69
4,37	9,26	7,41	6,35	6,12	6,17	6,13	8,78	6,70	3,94	5,91	5,65	6,19
2,60	5,05	10,21	5,19	5,69	5,48	6,12	1,90	5,12	6,21	4,96	6,75	5,20
9,01	5,09	4,42	4,60	6,23	5,78	6,43	7,05	5,93	10,30	10,98	12,20	9,70
35,55	39,91	43,52	38,37	12,18	31,63	35,51	23,25	25,73	12,35	40,03	45,67	53,66
2,73	1,13	11,85	3,63	1,12	3,03	0,76	5,58	3,60	7,40	8,28	7,77	2,74
on obtient :												
10,96	15,64	6,64	23,02	20,14	21,97	20,12	22,60	26,52	11,82	11,39	8,48	8,83
17,34	23,51	10,93	28,28	12,78	33,63	30,50	30,11	34,88	18,12	18,86	12,75	13,40
32,74	43,32	38,19	35,08	57,56	40,37	43,31	48,57	44,15	38,43	44,82	38,08	34,97
47,36	35,45	33,70	29,82	43,92	31,71	33,23	11,06	35,79	32,13	32,83	33,81	30,20

IONS.

ont ayant une capacité de 3 litres. Les fractions obtenues entre 0 et 15° C. ont été
 La hauteur à partir de la surface du liquide jusqu'au coude adducteur des va-
 lées avec le même appareil muni d'un simple tube dont la hauteur à partir de la
 10° C. ont été distillées sous dépression à l'aide d'une trompe Alvergniat.

TABLEAU IV. — Densités des fractions obtenues par la dis-

TEMPÉRATURES de distillation des fractions.	- DÉPART. DE DAMBOVITA.				DÉPART. DE BUZU.					
	Colibasi.	Gura-Ocnit.	Ocnita Schela Resca.	Glodeni.	Monteoru Surala I.	Monteoru Surala II.	Berca.	Slobozia Vrajitorca.	Campina.	Busteniari.
0-25°	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
25-50°	0,6612	0,6625	0,6540	0,6742	0,6600	"	"	0,6135	"	0,6470 0,6
50-75°	0,6935	0,6904	0,6715	0,7035	0,6980	0,7003	0,7110	0,6797	"	0,6742 0,6
75-100°	0,7366	0,7406	0,7220	0,7360	0,7350	0,7370	0,7461	0,7218	0,7414	0,7270 0,7
100-125°	0,7570	0,7625	0,7390	0,7545	0,7748	0,7575	0,7580	0,7479	0,7588	0,7570 0,7
125-150°	0,7760	0,7825	0,7648	0,7720	0,7910	0,7775	0,7783	0,7728	0,7787	0,7834 0,7
150-175°	0,7930	0,8085	0,8018	0,7720	0,8150	0,8000	0,7793	0,8003	0,8013	0,8060 0,7
175-200°	0,7978	0,8335	0,8150	0,8045	0,8185	0,8770	0,7843	0,8015	0,8025	0,8133 0,8
200-225°	0,8033	0,8350	0,8440	0,8134	0,8295	0,8203	0,7986	0,8342	0,8065	0,8328 0,8
225-250°	0,8146	0,8715	0,8686	0,8208	0,8385	0,8384	0,8182	0,8570	0,8199	0,8568 0,8
250-275°	0,8260	0,8785	0,8900	0,8468	0,8520	0,8366	0,8327	0,8690	0,8342	0,8763 0,8
275-300°	0,8355	0,8842	0,8850	0,8626	0,8620	0,8690	0,8407	0,8752	0,8526	0,8887 0,8
Huiles lourdes ob- tenues par une distillation sous depression :										
300-370°	0,8810	0,9320	0,9260	0,8980	0,8960	0,9040	0,8680	0,9080	0,8780	0,9190 0,9
<i>Deus</i>										
125-300°	0,7086	0,8180	0,8255	0,8113	0,8306	0,8336	0,8073	0,7928	0,8200	0,8318 0,8
"	0,8195	0,8615	0,8425	0,8300	0,8150	0,8120	0,8135	0,8315	0,8230	0,8520 0,8

roles indigènes par intervalles de 25° Celsius.

DÉPARTEMENT DE BACAU.											
Predeal Piatra Tealeju.	Parureti Matla.	Apostolache.	Campeni Parjol.	M st Casin n° 1.	M st Casin n° 5.	M st Casin n° 8.	M st Casin (sonde n° 4).	Lucacesti Ciliola.	Lucacesti Cireseanca.	Lucacesti Ratiloin.	Lucacesti Valea Aradilor.
»	»	0,6400	»	0,6500	»	»	»	»	»	»	»
»	0,6690	0,6420	0,6670	0,6515	0,6450	0,6565	0,6446	0,6500	0,6503	0,6725	0,6600
0,6400	0,6990	0,6870	0,6854	0,6750	0,6725	0,6838	0,6753	0,6750	0,6780	0,6973	0,6815
0,7258	0,7420	0,7274	0,7174	0,7158	0,7155	0,7148	0,7150	0,7243	0,7240	0,7370	0,7295
0,7525	0,7600	0,7520	0,7500	0,7424	0,7433	0,7405	0,7395	0,7525	0,7544	0,7640	0,7558
0,7665	0,7825	0,7714	0,7700	0,7635	0,7650	0,7640	0,7660	0,7710	0,7720	0,7770	0,7764
0,7820	0,8140	0,7820	0,7903	0,7875	0,7875	0,7825	0,7860	0,7960	0,7960	0,8040	0,8012
0,7840	0,8164	0,7894	0,7925	0,7930	0,7925	0,7875	0,7908	0,8048	0,8063	0,8070	0,8055
0,7930	0,8270	0,8015	0,8045	0,8030	0,8026	0,7980	0,8020	0,8173	0,8166	0,8180	0,8190
0,8062	0,8485	0,8183	0,8190	0,8150	0,8150	0,8140	0,8161	0,8270	0,8266	0,8308	0,8320
0,8220	0,8638	0,8235	0,8330	0,8280	0,8270	0,8270	0,8280	0,8382	0,8400	0,8433	0,8446
0,8305	0,8820	0,8380	0,8370	0,8385	0,8390	0,8343	0,8360	0,8455	0,8460	0,8510	0,8510
0,8730	0,9180	0,8730	0,8550	0,8830	0,8750	0,8760	0,8680	0,8870	0,8810	0,9030	0,9000
impantes.											
0,7980	0,8440	0,8054	0,7980	0,7990	0,7950	0,8010	0,7955	0,8175	0,8185	0,8270	0,8250
0,8060	0,8530	0,8125	0,8080	0,8120	0,8120	0,8105	0,8120	0,8270	0,8300	0,8350	0,8330

TABLEAU V. — *Points d'explosion des essences la*

INTERVALLES de température.	DÉPART. DE DABOVITA.				DÉPART. DE BUZEU.						
	Colibasi.	Gura-Ocnit.	Ocnita Scheia Resca.	Glodeni.	Monteoru Sarata I.	Monteoru Sarata II.	Berca.	Slobozia Vrajitoare.	Campina.	Busteniari.	
125-300°	36,0	16,2	6,4	40,2	43,3	34,3	40,4	37,4	48,0	38,2	37
150-300°	43,0	43,0	15,0	50,0	41,0	36,0	50,0	46,0	40,5	41,0	43
La viscosité des essences entre 150-300°	1,17	1,19	1,14	1,17	1,20	1,20	1,13	1,10	1,17	1,19	1

Les viscosités des huiles lourdes à 30° C. obtenues par distillation sous des pressions plus riches en paraffine.

La viscosité des huiles à partir de 300° C. en haut....	3,24	6,26	6,22	2,77	3,26	3,08	2,39	1,01	3,11	5,81	1
Paraffine pour 100° d'huile.....	13,73	»	»	»	»	»	»	3,83	17,01	»	17

Par le raffinage à l'acide sulfurique et à l'aide des barboteurs d'air, le résidu est au moins égales à 1.

es par distillation de 26 pétroles bruts de Roumanie.

DÉPARTEMENT DE BACAU.												
	Petrol Plaiul Telesjen.	Pacuresti Matita.	Apostolache.	Campeni Porol.	M st Casin n° 1.	M st Casin n° 3.	M st Casin n° 8.	M st Casin (sonde n° 1).	Lucaresti Cilioia.	Lucaresti Ciresenca.	Lucaresti Ratiloiu.	Lucaresti Valea Ariniilor.
4	36,4	13,0	38,0	39,0	36,0	36,4	36,1	37,0	26,3	30,3	22,2	42,0
10	36,5	50,0	40,5	56,0	52,0	52,5	46,0	50,0	28,0	27,5	27,0	50,0
15	1,10	1,20	1,15	1,13	1,19	1,13	1,13	1,17	1,19	1,19	1,20	1,12

2) C. = 1 et les quantités de paraffines pour 100 gr. d'huile des pétroles les

7,43	2,98	5,92	2,94	3,06	3,92	2,23	3,17	2,38	2,71	2,17	3,57	3,85
•	18,55	•	15,31	29,20	25,53	•	21,00	18,18	16,31	•	15,36	17,12

N.

don augmentent, les viscosités diminuent, devenant plus petites que 1 ou tout

**N° 73. — Dosage du chlore dans le suc gastrique;
par M. G. MEILLÈRE.**

Le dosage du chlore dans le suc gastrique — toutes réserves faites sur la plus ou moins grande utilité de telle ou telle détermination — comprend les opérations suivantes :

1° Filtration préalable du liquide ou centrifugation pour examen ultérieur du dépôt.

2° Détermination de l'acidité sur 10-20 centimètres cubes au moyen d'une liqueur titrée de baryte, en présence de la phtaléine. Le résultat est calculé en HCl. Il est bon de l'exprimer également en cc. de liqueur normale.

3° Chlore total. 10 cc. de suc gastrique, saturés par un léger excès de carbonate de chaux et additionnés de 20 à 50 centigrammes de nitrate de chaux (suivant la richesse du suc en matières organiques), sont évaporés à sec puis légèrement torréfiés jusqu'à disparition du charbon.

Grâce à l'emploi du nitrate de calcium que nous avons conseillé pour toutes les opérations de ce genre la destruction des matières organiques se fait à très basse température (*voir Journal de pharmacie*, 1894).

Le résidu est repris avec un peu d'eau distillée acidulée par l'acide acétique. On ajoute à l'essai une pincée de craie et une goutte de chromate potasse, puis on titre avec une liqueur d'argent. La liqueur d'un blanc laiteux vire avec une grande netteté.

Si on préfère peser le chlorure d'argent, on traite simplement l'extrait acétique par un excès de nitrate d'argent, puis on sépare le chlorure d'argent par centrifugation. La dessiccation du précipité se fait dans le tube même de la centrifugeuse préalablement taré.

4° Chlore du résidu sec. Il convient d'abord de s'entendre sur ce que l'on appelle résidu ou extrait sec. L'évaporation au bain-marie ou à l'étuve altère sensiblement le résidu et rend l'opération incertaine. Nous préférons préparer un extrait dans le vide : ce qui est beaucoup plus régulier. Le poids de cet extrait une fois obtenu pour être inscrit au bulletin analytique, nous continuons l'opération comme pour un dosage de chlore total, c'est-à-dire que nous incinérons en présence de nitrate de chaux et d'un peu de craie pour retenir HCl fixé par les substances protéiques.

5° Chlore des cendres. 10 cc. de suc gastrique évaporés et torréfiés légèrement sans intermédiaire d'aucun produit, sont ensuite additionnés de nitrate de chaux puis chauffés jusqu'à

destruction du charbon. Le chlore est ensuite dosé comme dans les essais précédents.

Les résultats sont calculés en HCl. Les chiffres fournis par ces divers essais sont obtenus dans des conditions expérimentales qui permettent aux opérations de donner des analyses comparables, résultat difficilement atteint avec les techniques généralement suivies. Les deux derniers dosages sont un peu empiriques quant à leur interprétation; il faut y voir simplement des indices analytiques, c'est-à-dire des résultats fournis par une méthode particulière, dans des conditions rigoureusement déterminées.

N° 74. — Analyse chimique de l'eau minérale de la « source froide » ou « du Parc » à Evaux-les-Bains (Creuse); par M. Edmond BONJEAN.

Les sources minérales d'Evaux-les-Bains sont généralement thermales. Leur température (1) est de 56° (César); 54° (Desglandes); 52° (Bain de vapeur); 39° (Bassin rond). L'eau qui fait l'objet de cette analyse est le seul représentant d'une température basse, dans cette localité $T = 8^{\circ}$ (1). Des fouilles récemment effectuées ont permis de mettre cette source à découvert. Comme presque toutes les eaux minérales d'un même bassin, les différentes sources d'Evaux proviennent d'une même fissure thermique dérivée en partie à son approche du sol en plusieurs branchements donnant naissance à un certain nombre de griffons à températures différentes, en raison du refroidissement subi par chacun de ces filons d'eau minérale par leur circulation dans les fissures souterraines plus ou moins éloignées de la fissure thermique principale et du sol.

Il y a une grande similitude entre les résultats de l'analyse que j'ai effectuée sur l'eau de la source froide et les résultats des analyses effectuées en 1877, au bureau d'essais de l'Ecole des mines sur les différentes eaux thermales d'Evaux. Je fais abstraction des corps rares qui n'ont pas été signalés dans ces analyses et dont j'ai pu constater la présence de certains tels que le lithium, l'arsenic, le manganèse, le fluor qui présentent un très grand intérêt thérapeutique.

Le fluor a été recherché sur 10 gr. de résidu (environ 6^{gr},500) attaqués par l'acide sulfurique pur, et en recueillant les produits

(1) Ces températures ont été relevées par M. Picaut en février 1900. La température extérieure était de $+ 12^{\circ}$.

de la distillation dans l'eau distillée. Le fluorure de silicium est mis en évidence par la production de silice gélatineuse au contact de l'eau.

Le résidu de l'eau est assez riche en silice (99 mgr. par litre) pour qu'il soit inutile d'ajouter de la silice avant le traitement par SO^4H^2 .

Les alcalis (soude, potasse, lithine), ont été séparés et dosés par la méthode que j'ai indiquée (1). La lithine pesée à l'état de phosphate (Li^3PhO^4).

L'arsenic a été évalué à l'appareil de Marsch sur 10 gr. de résidu.

L'iode recherché par le procédé de M. Armand Gautier (2) a donné des résultats négatifs sur 10 gr.

Il est à noter que cette eau ne renferme pas d'acide carbonique libre, la totalité étant saturée par les terres alcalines, par la soude et la lithine à l'état de bicarbonates.

RÉSULTATS DES ANALYSES.

Échantillons prélevés le 28 décembre 1899.

Les résultats sont exprimés en grammes et par litre.

I. — Analyse immédiate.

Silice, en SiO^2	0,0990 ^{gr}
Oxyde de fer.....	traces
Oxyde de manganèse.....	traces
Alumine, Al^2O^3	traces
Chaux, en CaO	0,0728
Magnésie, en MgO	0,0090
Soude, en Na^2O	0,5498
Potasse, en K^2O	0,0339
Lithine, en Li^2O	0,0020
Ammoniaque.....	traces
Acide sulfurique, en SO^3	0,5001
Chlore, en Cl	0,1214
Acide carbonique total.....	0,2402
Arsenic.....	0,00025
Fluor.....	traces notables
Nitrates, nitrites, iode.....	néant

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 691; 1899.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 21, p. 456; 1899.

Évaluation de la matière organique en oxygène emprunté au permanganate de potasse.	$\left. \begin{array}{l} \text{Solution acide...} \\ \text{Solution alcaline.} \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} \text{gr} \\ 0,0035 \\ 0,0035 \end{array}$
Résidu à 110-120°		1,492
Résidu après incinération		1,421
Perte au rouge		0,071
Résidu sulfurique		1,550
Degré hydrométrique total		21°5
Degré hydrométrique permanent		2°0
Degré alcalimétrique en CO^3Na^2		0,2968

II. — Groupement des éléments fixes.

Silice libre, SiO^2	gr	0,0990
Carbonate de chaux, en CO^3Ca		0,1300
Carbonate de magnésie, en CO^3Mg		0,0189
Carbonate de soude, en CO^3Na^2		0,1350
Sulfate de soude, en SO^4Na^2		0,8363
Sulfate de potasse, SO^4K^2		0,0627
Chlorure de sodium, NaCl		0,2001
Carbonate de lithium, Li^2CO^3		0,0018
Arséniate de soude, AsO^4Na^3		0,0007
Fluorure, alumine, carbonates ferreux et de manganèse		traces
Total des éléments fixes		1,4875
Résidu à 110-120°, pesé		1,4920

III. — Composition probable des éléments préexistants dans l'eau.

Acide carbonique libre	gr	néant
Sulfate de soude, SO^4Na^2		0,8363
Sulfate de potasse, SO^4K^2		0,0627
Chlorure de sodium, NaCl		0,2001
Bicarbonate de soude, NaHCO^3		0,2138
Bicarbonate de chaux, $\text{CaCO}^3, \text{CO}^2$		0,1872
Bicarbonate de magnésie, $\text{MgCO}^3, \text{CO}^2$		0,0287
Bicarbonate de lithine, LiHCO^3		0,0076
Bicarbonates de fer et de manganèse		traces
Silice libre, SiO^2		0,0990
Alumine, Al^2O^3		traces
Arséniate de soude, en AsO^4Na^3		0,0007
Fluorure		traces notables
Matière organique (en oxygène)		0,0035
Sels ammoniacaux		traces
Azote organique		traces
Total des éléments en solution		1,6396

**N° 75. — Analyse de l'eau minérale naturelle
de la source Brault n° 3 de Sail-sous-Couzan (Loire);
par M. Edmond BONJEAN.**

Cette eau est particulièrement intéressante, en raison de la forte proportion d'acide carbonique qu'elle renferme et de sa richesse minérale qui en fait le type le plus minéralisé et le plus pur de cette région hydro-minérale.

Le débit de cette source relevé par M. Coste, ingénieur des mines le 17 février 1900 est de 51 litres à la minute. Sa température invariable est de $+12^{\circ}$

Les analyses ont été faites sur des échantillons que j'ai prélevés moi-même le 27 août 1898.

Les résultats sont exprimés en grammes et par litre.

I. — Analyse élémentaire.

Acide carbonique total.....	^{gr} 4,387
Acide carbonique combiné.....	1,561
Acide carbonique libre.....	2,826 (1438 ^{cc})
Silice, en SiO^2	0,027
Oxyde de fer, en Fe^2O^3	0,011
Oxyde de manganèse.....	traces notables
Chaux, en CaO	0,126
Magnésie, en MgO	3,0997
Soude, en Na^2O	0,8205
Potasse, en K^2O	0,1425
Lithine, en Li^2O	0,0025
Arsenic, en As	0,0005
Acide sulfurique, en SO^3	0,0185
Chlore, en Cl	0,0577
Ammoniaque ou sels ammoniacaux.....	traces
Matière organique.....	traces
Nitrates, nitrites, acide phosphorique, strontium.	néant
Résidu à $110-120^{\circ}$	2,1305
Degré alcalimétrique en CO^3Na^2	1,990

II. — Groupement des éléments fixes.

Silice, en SiO^2	^{gr} 0,027
Carbonate ferreux, CO^3Fe	0,016
Carbonate de chaux, CO^3Ca	0,225
Carbonate de magnésie, CO^3Mg	0,2093
Carbonate de lithine, CO^3Li^2	0,0062
Carbonate de soude, CO^3Na^2	1,2918
Carbonate de potasse, CO^3K^2	0,2098
Sulfate de soude, en SO^3Na^2	0,033
Chlorure de sodium, NaCl	0,095
Arséniate de soude, en AsO^4Na^3	0,0014
	2,1145

III. — Composition probable des éléments en solution.

Acide carbonique libre.....	2,826 (1438 ^{cc})
Silice, en SiO^2	0,027
Bicarbonate ferreux, $\text{FeCO}^3, \text{CO}^2$	0,022
Bicarbonate de manganèse.....	traces notables
Bicarbonate de chaux, CaCO^3CO^2	0,3240
Bicarbonate de magnésie, MgCO^3CO^2	0,3180
Bicarbonate de soude, NaHCO^3	2,0462
Bicarbonate de potasse, KHCO^3	0,3032
Bicarbonate de lithine, LiHCO^3	0,0099
Sulfate de soude, SO^4Na^2	0,0330
Chlorure de sodium, en NaCl	0,0950
Arséniate de sodium, en AsO^4Na^3	0,0014
Ammoniaque et sels ammoniacaux.....	traces
Matière organique.....	traces
Total des éléments en solution.....	6,0057

Examen bactériologique. — Desensemencements effectués sur place nous ont permis de reconnaître que cette eau est stérile au griffon.

N° 76. — Nouveau procédé de dosage de la matière grasse dans les produits de la laiterie; par M. LINDET.

Le procédé dont je propose l'emploi pour le dosage de la matière grasse dans le lait et dans le fromage, repose sur la solubilité de la caséine dans une solution concentrée de résorcine.

Cette solubilité très inattendue a d'ailleurs été signalée déjà par M. Tsvett (1). Elle est réelle; car le liquide chargé de caséine traverse aisément une bougie de porcelaine.

En présence de la résorcine, le lait à la température du bain-marie se désémulsionne immédiatement et la matière grasse remonte à la surface. Il arrive cependant que des petits grumeaux de caséine, simplement gonflés, non dissous, restent émulsionnés avec le beurre; souvent même on voit à la surface du liquide chauffé, cette émulsion se produire; c'est la vapeur d'eau condensée sur les parois du tube qui retombe et, étendant la solution de résorcine, précipite de la caséine; car la caséine ne reste dissoute que si la solution de résorcine est concentrée. Dès que le liquide

(1) TSVETT, Sur la liquéfaction réversible des albuminoïdes (*C. R.*, t. 129, p. 561). et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série t. 23-24, p. 309.

est recouvert d'une couche de matière grasse suffisante pour prévenir l'évaporation, pareil incident cesse de se produire.

Pour éviter cet inconvénient, je conseille d'alkaliner légèrement le lait avec deux gouttes de soude à 36° pour 5 cc. de lait; dans ces conditions l'alkalinité ne dépasse pas 0,4 0/0, et ne peut, comme je l'ai vérifié d'ailleurs, saponifier la matière grasse. Je conseille en outre d'agiter fortement au début du chauffage, puis légèrement jusqu'à ce qu'une partie de la matière grasse se soit réunie à la surface. La séparation se fait plus facilement, quand on opère le dosage sur le fromage.

La présence de la soude est d'autant plus nécessaire que la température du chauffage est moins élevée; on peut séparer la matière grasse du lait, sans l'alkaliner, en chauffant celui-ci en présence de la résorcine à l'autoclave ou même au bain de sel. Mais je préfère employer le bain-marie qui est d'un usage plus facile et ajouter au lait la quantité de soude qui a été déterminée plus haut.

M. Forestier a imaginé d'additionner d'une matière colorante artificielle les liquides dans lesquels on veut doser la matière grasse volumétriquement; le liquide sous-jacent seul se colore; j'ai employé avantageusement ce tour de main ingénieux dans les analyses de lait; les violets d'aniline (violet de gentiane), les rouges de fuschine (sulfofuschine), donnent d'excellents résultats. L'addition de matière colorante est moins nécessaire dans les analyses de fromage, le beurre de celui-ci présentant presque toujours une teinte jaune qui le différencie de la couche aqueuse.

J'ai fait en sorte que la graduation de l'appareil donne, par une simple lecture le taux de beurre pour 100 cc. de lait ou pour 100 gr. de fromage.

Dans ce but, j'ai calculé que 1 gr. de beurre représente, à la température du bain-marie, un volume, qui, mesuré à 15° serait de 1^{cc}154.

Quand il s'agit de doser la matière grasse dans le lait, je conseille d'opérer sur 5 cc.; chaque division du tube de l'appareil, correspondant à 1 0/0 de matière grasse, doit donc contenir à 15° 0^{cc},0577. Le tube porte 6 divisions. Chaque division est graduée en dixièmes.

Quand il s'agit de doser la matière grasse dans le fromage, je conseille d'opérer sur 1 gr.; chaque division représentant 1 0/0 de matière grasse, doit avoir une capacité de 0,01154. Le tube porte 50 divisions.

L'appareil dont je fais usage est une ampoule cylindrique en verre, d'une contenance de 15 gr. quand il est destiné à l'analyse du

et de 18 à 20 gr. quand il est destiné à l'analyse du fromage. Il est fermé d'un côté par un bouchon de caoutchouc, dans lequel peut glisser une baguette de verre, et terminé du côté opposé par un tube étroit et ouvert à son extrémité; ce tube porte la graduation dont il a été parlé plus haut (1).

— Quand il s'agit d'analyser du lait, l'appareil est tout d'abord placé verticalement, le tube gradué vers le bas, c'est-à-dire dans une position inverse à celle que nous représentons ci-contre. On commence par boucher l'extrémité du tube gradué avec un caoutchouc muni d'une pince et on le remplit de mercure. Cette manière de faire évite que le tube ne soit souillé par de la caséine, qui, étant donnée la courbure du tube, s'y dissoudrait mal.

On introduit alors dans l'appareil 5 gr. de résorcine, 5 cc. de lait, 2 gouttes de soude à 36° et 1 goutte de solution d'une matière colorante; on bouche l'appareil en ayant soin de laisser saillir au dehors la baguette de verre; on assujettit le bouchon au moyen d'un nœud de fil de cuivre; on retourne l'appareil et, après avoir fait tomber le mercure dans l'intérieur, on retire la pince et le tube de caoutchouc; puis on plonge l'appareil dans un bain-marie assez élevé pour que le tube gradué plonge presque complètement dans l'eau bouillante. Le mieux est d'entourer grossièrement l'appareil d'un fil de cuivre dont on recourbe volonté l'extrémité et que l'on suspend à la hauteur voulue, le long de la paroi du bain-marie.

La caséine se dissout rapidement surtout si on a soin d'agiter. Pour cela on bouche l'extrémité du tube gradué avec le doigt et on agite horizontalement à dix reprises différentes, en réchauffant chaque fois l'appareil au bain-marie, puis, le tube étant vertical, on le roule sur lui-même, de façon à bien redissoudre les grumeaux de caséine qui pourraient se produire à la surface. Dès que l'on aperçoit à la loupe, les globules gras, on s'attache à les faire remonter et à les loger dans le tube gradué. Si l'agitation du liquide n'était nécessaire, on pourrait donner à l'ampoule une capacité telle,



que le volume de la baguette de verre, qui entre dans cette ampoule pour pousser la matière grasse dans le tube gradué, so égale à la chambre d'air réservée entre le liquide et ce tube. Dans le cas de l'analyse du lait, on ne peut que difficilement obtenir ce résultat, et l'on est obligé de combler une partie du vide, en ajoutant par le tube gradué du mercure. Je me sers dans ce but d'un entonnoir rempli de mercure dont la douille est reliée à un tube effilé par un caoutchouc muni d'une pince.

Quand le mercure a été introduit, on remet l'appareil au bain-marie en le faisant encore rouler verticalement entre les doigts puis on pousse la matière grasse dans le tube gradué en enfonçant doucement la baguette de verre. Il faut éviter de faire ce transport trop rapidement avant que la matière grasse soit nettement séparée de la couche sous-jacente; car l'étroitesse du tube ne lui permettrait plus que difficilement de se décanter; tout le travail de décantation doit donc se faire en arrière du tube gradué et toujours à la chaleur du bain-marie, et on ne doit laisser passer dans ce tube le liquide gras, qu'au fur et à mesure qu'il s'éclaircit.

Il convient de laisser l'appareil dans le bain-marie jusqu'à ce que la hauteur de la couche butyreuse ne change pas après deux lectures faites à 10 minutes d'intervalle. L'opération dure environ 1/2 heure.

On obtient une très bonne séparation de la matière grasse quand celle-ci ne remonte pas assez vite, en logeant l'appareil dans un étuve à air sec chauffée à 100°.

J'ai naturellement vérifié que l'on obtient avec ce procédé des résultats identiques à ceux que fournit l'épuisement à l'éther.

II. — Le dosage de la matière grasse dans le fromage s'exécute dans des conditions plus simples, et la séparation des deux couches se fait plus aisément.

On introduit dans l'appareil, dont le tube, comme précédemment a été rempli de mercure, 1 gr. de fromage; on ajoute environ 15 cc. d'une solution chaude de 100 gr. de résorcine dans 100 cc. d'eau; on bouche l'ampoule avec le bouchon de caoutchouc que la baguette de verre traverse, on retourne l'appareil et l'on chauffe au bain-marie comme dans le cas où on analyse du lait.

Ce procédé d'analyse appliqué au fromage offre le double avantage qu'il peut être exécuté sur 1 gr. de fromage, c'est-à-dire sur une petite quantité, prélevée au moyen d'une sonde, et que l'opération dure 10 à 15 minutes.

Les dosages que nous avons exécutés sur des fromages divers ont donné les résultats suivants :

	Matière grasse 0/0.
Brie.....	37.4
Camembert.....	29.5
Roquefort.....	41.7
Gruyère.....	33.8

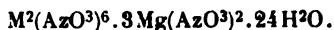
III. — Si l'on veut doser la matière grasse dans une crème, il convient de diluer la crème d'une quantité d'eau d'autant plus grande que celle-ci est plus épaisse, de façon à y ramener la matière grasse à ce qu'elle est dans un lait ordinaire.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Solubilité d'un mélange de sels ayant un ion commun; Charles TOUREN (*C. R.*, t. 130, p. 908; 2.1.1900). — Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel diverses proportions d'un autre sel ayant avec le premier un ion commun, on modifie la solubilité de ce premier sel à temp. constante. L'auteur étudie le cas des sels très solubles. Il cherche comment varie la solubilité de AzO^3K , par exemple, dans des solutions de KCl , de concentrations croissantes, maintenues à temp. fixe. La solubilité de AzO^3K diminue à mesure que la proportion de chlorure augmente. De même, en étudiant la solubilité de KCl solide en excès dans des solutions de concentrations croissantes d'azotate, on trouve que la solubilité de KCl diminue. Des remarques analogues ont été faites pour la solubilité de l'azotate solide en excès dans des solutions de KBr et pour la solubilité de KBr solide dans des solutions d'azotate. G. ANDRÉ.

Sur un nouveau mode de fractionnement de quelques terres rares; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 130, p. 1019; 9.1.1900). — L'auteur annonçait en 1896 que le samarium, de poids atomique égal à 150, contenait un autre élément caractérisé par un certain nombre de raies violettes et ultra-violettes qui fut provisoirement désigné par le symbole Σ . La séparation de cet élément par cristallisation des nitrates dans l'acide nitrique concentré, répétée un très grand nombre de fois, n'a pas encore permis d'arriver au but cherché. Le procédé préconisé actuellement par l'auteur consiste à

faire cristalliser dans AzO^3H les azotates doubles magnésiens des terres rares qui répondent à la formule générale :



Le sel le moins soluble dans AzO^3H est celui de lanthane : la solubilité et l'instabilité des sels croissent à mesure que s'élève le poids moléculaire de la terre rare. Ce procédé permet d'obtenir en quelques jours, d'une part du néodyme sensiblement pur et, d'autre part, du samarium exempt de néodyme. La séparation du samarium d'avec Σ est plus longue ; elle demande huit à dix fractions successives dans les bonnes conditions. La séparation de Σ d'avec le gadolinium est lente, il a fallu au moins douze fractions successives pour éliminer toute trace du premier.

G. ANDRÉ.

Formation de l'iodure de monomercurammonium par action ménagée de l'ammoniaque concentrée sur l'iodure de mercurdiammonium ; Maurice FRANÇOIS (C. R., t. 130, p. 1022 ; 9.4.1900.). — Si on traite l'iodure de mercurdiammonium par AzH^3 concentrée en grand excès, il se produit de l'iodure de dimercurammonium ; mais si on ajoute AzH^3 par petites portions et à intervalles éloignés, il se fait un sel incolore l'iodure de monomercurammonium $\text{HgH}^3.\text{AzI}$. La production de ce corps, ainsi que celle de l'iodure de dimercurammonium, est limitée et réversible, elle a lieu d'après l'équation :



Pendant cette transformation, le liquide contient en dissolution AzH^4I et est saturé d'iodure de mercurdiammonium. Après que la transformation de l'iodure de mercurdiammonium en iodure de monomercurammonium par des additions espacées d'ammoniaque a eu lieu, si on continue à ajouter AzH^3 , il y a changement dans la composition du liquide et l'iodure monomercurammonium formé se décompose en fournissant l'iodure de dimercurammonium cristallisé.

L'iodure $\text{HgH}^2.\text{AzI}$ est très altérable ; il faut le sécher dans une atmosphère fortement ammoniacale et l'épuiser à l'éther qui enlève tout l'iodure de mercurdiammonium. C'est un corps blanc sale, cristallin, ne rougissant pas à l'air et insoluble dans l'éther.

G. ANDRÉ.

Sur un nouveau mode de production de sulfates doubles de chrome ; C. PAGEL (C. R., t. 130, p. 1030 ; 9.4.1900.). — Le bichromate de potassium, mélangé de chlorure de potassium, traité par

SO^4H^2 fournit des cristaux hexagonaux. En partant des sels de sodium correspondants, il se forme un sel prismatique, lequel exige, pour sa formation, la présence d'une matière organique. Ces derniers cristaux appartiennent très probablement au système hexagonal, ils sont insolubles dans l'eau et dans les acides et répondent à la formule $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4\text{Na}^2$. Ils sont analogues au composé décrit par M. Etard sous le nom de *kalisulfate de chrome* $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4\text{K}^2$ et que M. Recoura considère comme du chromotrisulfate de potassium. En opérant comme M. Klobb l'avait déjà fait pour les sels d'ammonium, c'est-à-dire en fondant dans un creuset un mélange de bisulfate de sodium, de sulfate d'ammonium et de sulfate de chrome, on obtient un sel en fines aiguilles verdâtres, moins vertes que le sel prismatique, mais de composition chimique identique. Si, avant de soumettre à la chaleur le mélange ci-dessus, on l'imbibé de SO^4H^2 et que l'on chauffe jusqu'à production de vapeurs blanches, la masse se boursouffle et entre en fusion : on obtient, après refroidissement, le même sel que celui qui se forme en présence de matières organiques et qui demeure après destruction de celles-ci. — Les sulfates doubles de chrome et de potassium, de chrome et de sodium cristallisent dans le système hexagonal.

G. ANDRÉ.

Chaleur de formation du bioxyde de strontium hydraté et anhydre; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 1017; 9.4.1900). — L'auteur a trouvé pour la chaleur de formation de SrO^2 hydraté précipité pur le chiffre de $+26^{\text{Cal}},576$ à partir de H^2O^2 dissous et de SrO dissous. Ce nombre est supérieur de 1^{Cal} environ à celui que donne la baryte dans les mêmes conditions. Comme dans le cas de la baryte, il se précipite toujours un peu de SrO hydraté en même temps que SrO^2 ; la dose du protoxyde mélangé est la plus grande lorsque SrO est en excès et c'est le mélange équimoléculaire qui fournit la composition la plus voisine de SrO^2 . — Pour avoir la chaleur de formation de SrO^2 anhydre, l'auteur sèche dans le vide sec les précipités obtenus par l'action de H^2O^2 sur SrO et tient compte de la faible proportion d'oxyde hydraté qui existe encore dans les produits ainsi préparés. Il a obtenu les valeurs suivantes :

$\text{SrO sol.} + \text{O gaz} = \text{SrO}^2 \text{ sol.}$	$= +$	$10,875^{\text{Cal}}$
$\text{Sr sol.} + \text{O}^2 \text{ gaz} = \text{SrO}^2 \text{ sol.}$	$= +$	$142,075$
(Sr + O = $+131^{\text{Cal}},2$ Thomsen).		
$\text{SrO}^2 \text{ sol.} + 9\text{H}^2\text{O liq.} = \text{SrO}^2.9\text{H}^2\text{O sol.}$	$= +$	$20,481$
$\text{SrO}^2 \text{ sol.} + 9\text{H}^2\text{O sol.} = \text{SrO}^2.9\text{H}^2\text{O sol.}$	$= +$	$7,611$

La chaleur de suroxydation de SrO anhydre est inférieure de plus de 1^{Cal} à celle de BaO . L'inverse a lieu à l'état hydraté précipité.

G. ANDRÉ.

Sur les peroxydes de baryum hydratés; de FORCRAND (C. R., t. 130, p. 834; 26.3.1900). — I. *Action de $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}^2$ (2 lit.) sur BaO (12 lit.)*. — Etat final obtenu dans le calorimètre : $0,55 \text{ BaO}^{1.905}$ ppté + $0,45 \text{ BaO}^{1.008}$ diss. dégage + $13^{\text{Cal}},264$; soit, après correction, + $25^{\text{Cal}},113$ pour la formation de BaO^2 hydraté, précipité pur.

II. *Action de H^2O^2 (3 lit.) sur BaO (12 lit.)*. — $0,935 \text{ BaO}^{1.941}$ ppté + $0,065 \text{ BaO}^{2.7}$ diss. dégage + $23^{\text{Cal}},694$; soit, après correction, $25^{\text{Cal}},497$ pour BaO^2 ppté pur.

III. *Action de $2\text{H}^2\text{O}^2$ (6 lit.) sur BaO (12 lit.)*. — $0,845 \text{ BaO}^{1.929}$ ppté + $0,155 \text{ BaO}^{6.4}$ diss. dégage $22^{\text{Cal}},899$; soit, après correction + $25^{\text{Cal}},822$ pour BaO ppté pur. L'auteur adopte le nombre + $25^{\text{Cal}},497$ pour la formation de BaO^2 hydraté ppté pur et $2^{\text{Cal}},723$ pour la dissolution de ce corps dans H^2Cl^2 dissous. L'addition de H^2O^2 diss. à BaO diss. ne donne jamais de bioxyde hydraté exempt de protoxyde; la dose de protoxyde est maxima quand BaO est en excès. Même lorsqu'on emploie $2\text{H}^2\text{O}^2$ pour BaO , un peu de protoxyde se précipite encore, tandis qu'une dose équivalente de trioxyde plus ou moins dissocié ($\text{BaO}^{3.7}$) se forme dans le liquide.

IV. *Action de $3\text{H}^2\text{O}^2$ (9 lit.) sur BaO (12 lit.)*. — $0,77 \text{ BaO}^{2.17}$ ppté + $0,23 \text{ BaO}^{10}$ diss. dégage + $22^{\text{Cal}},622$, soit + $25^{\text{Cal}},814$ pour 1 mol. $\text{BaO}^{2.17}$. — L'auteur trouve que la transformation de BaO^2 en BaO^3 , à l'état solide ppté, se fait avec absorption de chaleur. La chaleur de formation du trioxyde hydraté ppté serait égale à + $15^{\text{Cal}},5$, nombre qui concorde avec celui que M. Berthelot a donné pour l'hydrate de Schoene $\text{BaO}^3\text{H}^2\text{O}$ + $15,92$.

V. *Action de $10\text{H}^2\text{O}^2$ (30 lit.) sur BaO (12 lit.)*. — Une détermination calorimétrique précise ne peut plus être faite, car la perte d'oxygène atteint $\frac{1}{20}$ de O actif total. La composition du ppté est également variable : on peut seulement conclure, de l'examen de celui-ci, qu'en dissolution étendue un grand excès de H^2O^2 donne des hydrates à 8 ou $12\text{H}^2\text{O}$ des peroxydes BaO^3 et BaO^4 , avec dégagement de + 16^{Cal} environ.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 MAI 1900.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

M. ENGEL ouvre la séance et s'exprime en ces termes :

« Messieurs, vous savez tous le deuil qui nous frappe dans la personne de Grimaux que, pour la troisième fois, vous aviez nommé Président de la Société chimique.

« Je ne vous exposerai pas l'œuvre scientifique de Grimaux ; elle sera développée dans le *Bulletin* avec l'ampleur qu'elle comporte.

« Je ne vous retracerai pas non plus sa vie toute de labeur fécond ; Grimaux a demandé que ce soin fût laissé à M. Lauth qui s'en est acquitté en termes émus et éloquents, avec le cœur d'un ami dévoué.

« A défaut de la volonté exprimée par Grimaux, le souvenir suivant me retiendrait. Il y a un an, alors que la mort de Friedel, comme aujourd'hui celle de Grimaux, frappait la Société chimique au cœur en même temps qu'à la tête, je me rendis chez Grimaux, en l'absence de M. Hanriot, président, pour savoir s'il pourrait présider la séance de la Société chimique. Beaucoup d'entre vous ont éprouvé combien Grimaux se plaisait à donner à la conversation un caractère d'intimité et de confiance qui lui imprimait un charme particulier et rapprochait singulièrement les distances. Ce jour-là, douloureusement affecté par la mort de Friedel, il fut particulièrement expansif : « Pour moi, me disait-il, je voudrais qu'on dise simplement à la séance de la Société chimique qui suivra ma mort que j'ai aimé la Science et que j'ai aimé mes amis. » Grimaux disait toute sa vie en deux mots ; son désir est rempli.

« Je suis certain d'être votre interprète à tous en adressant, à M^{me} Grimaux et à ses enfants l'hommage de nos sentiments de respectueuse sympathie.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. le D^r ROBERTO LEPETIT, à Suse (Italie) ;

M. PAGÈS (Jean), à Magolas (Hérault) ;

M. COSTA, pharmacien à Vico (Corse).

Est proposé pour être membre non résident :

M. DUPOUY (Raoul), chargé du cours de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux présenté par MM. A. GAUTIER et DENIGÈS.

M. LABBÉ a déposé un pli cacheté à la date du 27 avril.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

La *Revue médicopharmaceutique*, de Pierre Apéry ;

La *transmutation des métaux*, par M. Théodore Tiffereau ;

El agua de Penuelas, par L.-E. Mourgues ;

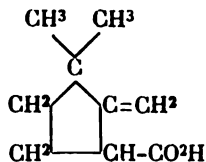
United states geological Survey, de Ch. D. Walcott (3 volumes et un atlas).

M. MOISSAN expose les résultats des recherches qu'il a entreprises en collaboration avec M. Lebeau, concernant l'action du fluor sur le soufre.

MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE ont étudié l'action des alcalis sur deux acétones à fonction acétylénique, l'acétylphénylacétylène, et le benzoylphénylacétylène. Ils ont constaté que l'acétylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^3$ se dédoublait en phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv CH$ et acide acétique CH^3-CO^2H , et le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$ en acétophénone $C^6H^5-CO-CH^3$ et acide benzoïque $C^6H^5-CO^2H$. Ils se proposent de généraliser ces deux réactions.

M. BLANC discute les relations qui existent entre les acides isolauronolique et campholytique. Il montre que si, comme l'a prouvé M. Walker (*Chem. Soc.*, t. 77, p. 382), l'acide campholytique est un

stéréo-isomère de l'isolauronolique et ne peut être représenté par le schéma



il y a très vraisemblablement un acide qui répond à cette formule. En effet M. Forster (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 1141) a obtenu, à partir du bromonitrocamphane, un nitrile $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CAz}$, différent du nitrile isolauronolique, donnant, par hydratation au moyen de la potasse alcoolique, une amide $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{COAzH}^2$ également différente de l'isolauronamide. Cette amide, traitée par les acides, se convertit en isolauronamide. M. Blanc a réduit le nitrile $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CAz}$, et il a obtenu une base $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CH}^2\text{AzH}^2$ non saturée et identique avec l' α -aminocampholène de Blaise et Blanc. Il s'ensuit donc que l'acide correspondant $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CO}^2\text{H}$ constitue l'homologue inférieur de l'acide α -campholénique, comme d'ailleurs l'acide isolauronolique constitue lui-même l'homologue inférieur de l'acide β -campholénique.

M. GUERBET continuant ses recherches sur l'essence de santal, a étudié les *santalènes* α et β . Ces carbures, chauffés à 180-190° avec l'acide acétique s'y combinent lentement en donnant des acétates de formule $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Ce sont des liquides huileux incolores, d'odeur agréable. L'acétate de santalène α bout à 164-165° sous 14 mm. de pression. L'acétate de santalène β bout à 167-168° sous la même pression.

Avec l'acide chlorhydrique sec, les santalènes α et β donnent du chlorhydrate liquide de formule $\text{C}^{15}\text{H}^{24}2\text{HCl}$ dont les pouvoirs rotatoires sont respectivement $\alpha_D = +6^\circ,1$ et $\alpha_D = +8^\circ$. Il est à remarquer qu'il y a eu interversion de pouvoir rotatoire dans la formation de ces composés : les santalènes sont en effet lévogyres.

Le santalène α donne un seul nitrosochlorure $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{AzOCl}$ insoluble dans l'alcool, soluble dans le benzène fondant à 122°.

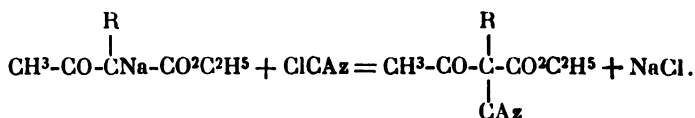
Le santalène β fournit deux nitrosochlorures solubles dans l'alcool. Le moins soluble fond à 152°, l'autre fond à 106°.

M. Guerbet est parvenu à séparer par distillation fractionnée sous pression réduite les santalols α et β qui constituent la partie alcoolique de l'essence de santal. Ce sont des liquides incolores huileux d'odeur faible, de formule $\text{C}^{15}\text{H}^{26}$. Le premier bout à 300-301° (corr.), la densité à 0° est 0,9854 et son pouvoir

rotatoire $\alpha_D = -1^\circ,2$. Le second bout à $309-310^\circ$ (corr.), sa densité à 0° est 0,9868, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -56^\circ$.

Leurs acétates bouillent respectivement à $308-310^\circ$ et $316-317^\circ$. Les agents de déshydratation, bisulfate de potasse ou anhydride phosphorique, le transforment en carbures : les *isosantalènes* α et β $C^{16}H^{24}$. Le premier bout à $255-256^\circ$, le second à $259-260^\circ$, ils ont respectivement pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = +0^\circ,2$ et $\alpha_D = +6^\circ,1$.

M. HALLER, en faisant agir les iodures alcooliques et le chlorure de benzyle sur le sel argentique de l'acétocyanacétate d'éthyle, a obtenu des dérivés alcoylés qu'il considère comme des β -*éthers oxy- α -cyanocrotonates d'éthyle* $CH^3-COR=C \begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$, composés isomères de ceux que M. Held a préparé en faisant agir le chlorure de cyanogène sur les éthers sodoacétoacétiques alcoylés



Traités par la potasse, ces nouveaux éthers sont saponifiés en alcools et dérivés potassiques de l'éther acétocyanacétique. Soumis à l'action de HCl, ils donnent des éthers chlorhydriques et régénèrent l'éther acétocyanacétique. Avec l'ammoniaque, ils fournissent des éthers β -amino- α -cyanocrotoniques, corps déjà obtenus en très petites quantités par M. Held, en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther acétocyanacétique.

M. Haller se demande si l'éther acétocyanacétique existe réellement, comme sa synthèse au moyen du chlorure d'acétyle et l'éther cyanacétique sodé permet de le supposer, ou si aussitôt formé, il ne se transforme pas par tautomérisation en son isomère énolique.

La détermination du pouvoir réfringent ou du pouvoir rotatoire magnétique de l'éther libre permettra seul de répondre à cette question.

M. LEBEL présente un nouvel appareil à hydrogène sulfuré.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 16 MAI 1900.

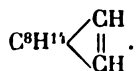
Présidence de M. GUNTZ.

MM. GUNTZ et FÉRÉE, en étudiant les amalgames de sodium et de potassium, ont obtenu les composés nouveaux $\text{Hg}^{\text{e}}\text{Na}$ et Hg^{18}K . Ils ont montré également que les amalgames définis $\text{Hg}^{\text{e}}\text{Na}$ et Hg^{12}K perdent du mercure par une forte compression en donnant $\text{Hg}^{\text{e}}\text{Na}$ et Hg^{10}K .

M. BOUVEAULT a constaté qu'en présence de chloroforme qui amortit la réaction, le camphène se combine molécule à molécule avec l'acide nitrique fumant. Le nitrate obtenu $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzO}^3\text{H}$ semble un mélange de deux isomères, dont l'un est décomposé par la distillation dans le vide en ses composants, tandis que l'autre distille sans décomposition à 110° sous 10 mm.

Ce nitrate de camphène stable est dédoublé par la potasse alcoolique en nitrate de potasse et camphène sans qu'il se fasse rien d'autre.

L'acide nitrique se comporte dans cette réaction à la manière des acides halogénés. Quant au camphène, il se comporte vis-à-vis de cet acide comme l'amylène de Wurtz le fait au contact des hydracides. Le nitrate de camphène semble donc être l'éther nitrique d'un alcool tertiaire dérivé du camphène; ceci ne s'accorde pas avec la formule généralement admise pour le camphène :



Avec cette formule, la fixation d'acide nitrique donnerait naissance à un éther nitrique d'alcool secondaire que la potasse alcoolique dédoublerait en acétone et en nitrite de potassium.

M. KLOBB, continuant ses recherches sur l'action de l'isocyanate de phényle et de l'aniline sur les acides γ -cétoniques, a fait réagir les acides toluylbutanoïque et diphénacylacétique. Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° L'isocyanate de phényle donne avec les acides étudiés des anhydrides acides, des anilides et des pyrrolones;

2° Lorsque ces anhydrides acides sont des lactones, ils ne réagissent plus sur la carbanilide formée en même temps, à la façon des anhydrides acides étudiés par M. Haller ;

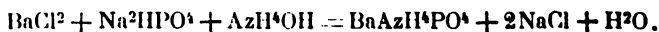
3° Lorsque ces acides renferment deux groupes CH^3 non substitués, il se forme en outre des dérivés colorés provenant de la soustraction de deux molécules d'eau à deux molécules d'anilide. Dans ce cas, l'anilide et même la pyrrolone peuvent manquer plus ou moins complètement.

M. L. MAILLARD propose, pour doser le vanadium à l'état d'acide vanadique ou de vanadate alcalin, un procédé colorimétrique basé sur la réaction de Barreswill et destiné à des solutions contenant 1/10000^e à 1/100^e d'acide vanadique. En ajoutant au liquide à doser une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour l'acidifier fortement, puis de l'éther saturé de H^2O^2 par un contact prolongé avec l'eau oxygénée, on obtient une coloration rouge intense. M. Maillard a vérifié que : 1° La coloration obtenue avec une solution de titre donné est toujours la même ; 2° l'intensité de la coloration est rigoureusement proportionnelle à la teneur en acide vanadique ; 3° on peut diluer sans crainte la liqueur colorée si la sensibilité du dosage l'exige ; 4° sa coloration se conserve pendant de longues heures, ce qui permet d'opérer à loisir ; 5° elle n'est influencée en aucune façon par la présence de différents sels alcalins et alcalino-terreux tels que KCl , AzH^4Cl , K^2SO^4 , KAzO^3 , Na^2HPO^4 , CaCl^2 , qu'on peut rencontrer à côté des vanadates dans les recherches toxicologiques en vue desquelles la méthode a été instituée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 77. — Sur les phosphates ammonio-terreux; par M. L. BARTHE.

On peut lire dans certains traités, et en particulier dans celui de Kippenberger(1) la formation du phosphate ammonio-barytique, suivant l'équation :



(1) KIPPENBERGER, *Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen*, 1897, p. 222.

Considérant comme acquise la préparation de $\text{BaAzH}^4\text{PO}^4$, nous avons pensé, sans toutefois l'avoir jamais vu noté ailleurs, que la formation du phosphate ammonio-strontianique ne pouvait être mise en doute; et comme nous avions, il y a quelques années, donné les conditions de préparation des différents phosphates de strontium (1), il nous semblait intéressant de préparer des phosphates amino-strontianiques, de formule générale $(\text{PO}^4)^2\text{Sr}^2\text{Am}^2$ ou PO^4SrAm , ou encore $(\text{PO}^4)^2\text{SrAm}^4$.

Nous avons donc fait agir successivement la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline et la p.-toluidine sur le chlorure de strontium mélangé au phosphate disodique, ces corps étant pris dans des proportions équimoléculaires. Dans ces conditions, le précipité blanc obtenu, lavé, ne renferme pas sensiblement d'azote, et répond à la formation du phosphate bistrontianique $(\text{PO}^3)^2\text{Sr}^2\text{H}^2$.

	I.	II.	Théorie pour $(\text{PO}^4)^2\text{Sr}^2\text{H}^2 = 367$.
Substance desséchée....	0,50 ^{gr}	0,50 ^{gr}	"
P^2O^5	37,50	37,50	"
P 0/0.....	16.38	16.38	16.89
SrSO^4	0,505	0,5048	"
Sr 0/0.....	48.13	48.12	47.68

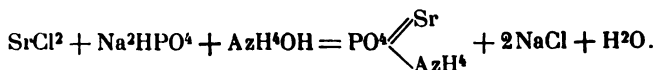
Si l'on remplace l'amine par le chlorhydrate, et qu'au mélange de chlorhydrate d'amine et de chlorure de strontium, en solution aqueuse concentrée, on ajoute le phosphate disodique, on obtient un précipité composé de phosphate de l'amine et de phosphate de strontium. Si l'on fait bouillir à plusieurs reprises ce précipité mixte avec de l'eau distillée, ou si ce même précipité mixte, recueilli sur filtre, est largement lavé à l'alcool froid, on obtient un produit amorphe, blanc, grenu, ne renfermant pas sensiblement d'azote, et qui répond à la composition du phosphate tristrontianique $(\text{PO}^4)^2\text{Sr}^3$.

	I.	II.	Théorie pour $(\text{PO}^4)^2\text{Sr}^3 = 452,5$.
Substance desséchée....	0,50 ^{gr}	0,50 ^{gr}	"
P^2O^5	32,00	31,00	"
P 0/0.....	13.97	13.54	13.70
SrSO^4	0,624	0,6249	"
Sr 0/0.....	59.49	59.58	58.01

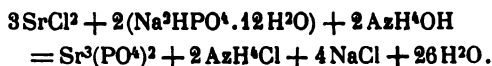
En présence de ces résultats, on pouvait douter de l'existence

(1) *Comptes rendus*, 1892, t. 114, p. 1267.

de $\text{PO}^4 \begin{smallmatrix} \text{Sr} \\ \text{AzH}^4 \end{smallmatrix}$. Nous avons donc essayé de préparer ce composé en partant de l'équation :



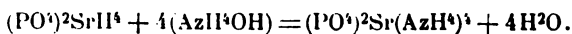
Quelle que soit la façon d'opérer le mélange des composés, quelle que soit la concentration des liqueurs, on a toujours obtenu un précipité blanc, colloïde, répondant à la composition $(\text{PO}^4)^3\text{Sr}^3$. Le phosphate tristrontianique prend en réalité naissance, comme l'indique l'équation :



Nous avons déjà obtenu (1) ce même phosphate tristrontianique en versant à froid une solution ammoniacale de 90 gr. de phosphate disodique crist. dans une dissolution de 100 gr. de chlorure de strontium cristallisé, les liqueurs ne devant pas contenir de carbonate.

La préparation du phosphate ammonio-strontianique ne paraissant pas pouvoir être obtenue par double décomposition, nous avons essayé de saturer une solution de phosphate monoammonique $\text{PO}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^4 \\ \text{H}^2 \end{smallmatrix}$ que nous avons préparé par une dissolution aqueuse et saturée de strontiane. L'addition de cette dernière liqueur provoque aussitôt un magma blanchâtre dont la composition chimique se rapproche sensiblement de celle du phosphate bistrontianique.

Enfin nous avons préparé du phosphate monostrontianique cristallisé : ce composé a été dissous dans une proportion convenable d'eau de façon à éviter sa dissociation. On a ajouté de l'ammoniaque en proportion équimoléculaire, comme l'indiquait l'équation :



Dès l'addition des premières gouttes de la solution alcaline, il se fait un précipité blanc qui répond à la composition $(\text{PO}^4)^3\text{Sr}^3\text{H}^4$.

Quelle qu'ait été la façon de procéder nous n'avons pu obtenir le phosphate ammoniostrontianique.

(1) *Comptes rendus, loc. cit.*

Restait à vérifier l'existence du phosphate ammoniobarytique



On a essayé de le préparer en se servant des indications mêmes fournies par l'équation indiquée par Kippenberger. Comme on pouvait s'y attendre après les résultats précédents, on a obtenu du phosphate bibarytique $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}^2\text{H}^2$.

	gr.	Théorie pour $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}^2\text{H}^2 = 400$.
Substance desséchée.....	0,5	"
BaSO ₄	0,502	"
Ba.....	0,2952	"
Ba 0/0.....	50,04	50,00
P ₂ O ₅	28,0	"
P 0/0.....	12,22	12,30

En résumé, à l'exception du phosphate ammoniocalcique $\text{AzH}_4\text{MgPO}_4$, les autres phosphates ammonio-terreux n'existent pas.

Pour doser le métal alcalino-terreux dans les phosphates, il est mieux de dissoudre à l'ébullition 0,50 du phosphate desséché et pulvérisé dans 5 cc. d'acide chlorhydrique normal additionné de 20 cc. d'eau distillée. On ajoute au mélange quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au 1,5. On maintient quelques instants à l'ébullition : après refroidissement, on ajoute 20 cc. d'alcool fort. On jette sur filtre après quelques heures et on lave longuement avec de l'eau alcoolisée. Quelle que soit la durée du lavage, on trouve le plus souvent qu'il reste sur le filtre avec le sulfate terreux de l'acide phosphorique dissolu et un phosphate d'ammoniaque.

C'est au dosage de l'acide phosphorique que l'on s'est efforcé de perfectionner. On a vu dans les pages de dosage que le liquide de passage par le précipité de phosphate ammoniocalcique ne doit pas être trop étendu, car on obtient de mauvaises résultats de dosage.

VII — Sur l'acide tri-terreux-terreux-phosphique par E. E. BLAISE.

Les études antérieures ont démontré que l'acide tri-terreux-phosphique est un composé ternaire, formé de l'acide phosphorique et de l'oxyde de terre alcaline. On a vu que l'acide tri-terreux-phosphique est un composé ternaire, formé de l'acide phosphorique et de l'oxyde de terre alcaline. On a vu que l'acide tri-terreux-phosphique est un composé ternaire, formé de l'acide phosphorique et de l'oxyde de terre alcaline.

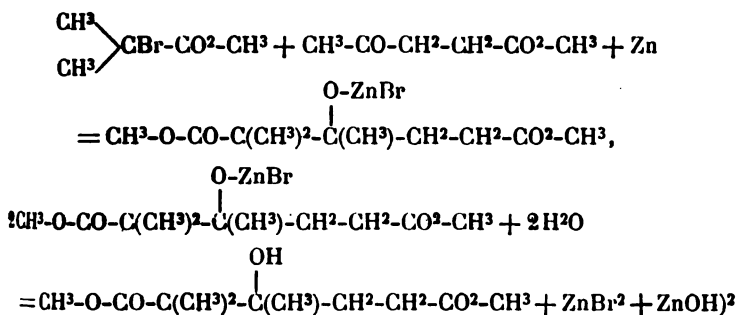
synthèse des dérivés du camphre. C'est dans le but de trouver une méthode de préparation des acides alcoyl- ou alcoyloxyadipiques que ces recherches ont été entreprises. Les acides $\alpha\alpha\beta$ -triméthyladipiques et $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- β -oxyadipiques conduiraient en effet à une triméthyl et à une triméthylloxycyclopentanone qui permettraient de passer à des dérivés du camphre répondant aux formules de M. Bredt.

Je suis arrivé à préparer l'acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- β -oxyadipique, ou, plutôt, l'acide lactonique correspondant, en condensant le bromo-isobutyrate et le lévulate de méthyle, en présence du zinc (1). On introduit dans un ballon 65 gr. de lévulate de méthyle et 40 gr. de zinc en tournure très mince; on relie l'appareil à un réfrigérant à reflux, par lequel on introduit en quatre fois 100 gr. de bromoisobutyrate de méthyle. On amorce la réaction en chauffant à feu nu; on supprime le chauffage dès que la combinaison commence à s'effectuer. Cette réaction est très vive, aussi doit-on opérer dans un ballon de 1 litre et avec un réfrigérant à grand débit. Lorsque tout l'éther bromé a été introduit, on termine l'opération en chauffant le ballon au bain-marie pendant une heure.

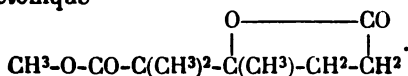
Le dérivé bromozincique qu'on obtient dans ces conditions est d'une stabilité extraordinaire; plusieurs traitements à l'acide sulfurique à 10 0/0 et même une ébullition prolongée avec cet acide ne permettent pas d'en éliminer complètement le zinc. On n'arrive à ce résultat qu'en opérant de la manière suivante: le produit de condensation est additionné de deux volumes d'acide sulfurique à 20 0/0 et l'huile qui se sépare est décantée. On ajoute au liquide décanté deux volumes d'un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau et on soumet à une agitation continue pendant douze heures. On neutralise alors la majeure partie de l'acide, on décante la couche étherée qui se sépare et on la soumet à un second traitement à l'acide chlorhydrique. On sépare à nouveau l'éther, on le lave avec une solution étendue de carbonate de soude, on le sèche et on le distille dans le vide.

(1) Depuis la publication de ce mémoire aux *Comptes rendus*, j'ai reçu une lettre de M. J.-F. Thorpe, m'informant que MM. H. Perkin et Thorpe s'étaient réservé ce sujet par une note parue aux *Proceedings chem. Soc.* (t. 12, p. 155). Ces auteurs n'ayant publié aucun mémoire, leur note, qui date de 1896, m'était inconnue. Bien qu'il me semble difficile d'arguer de priorité lorsqu'on n'a publié qu'une note dans un procès-verbal et qu'aucun mémoire n'a suivi cette note dans un espace de quatre années, j'abandonne à MM. Perkin et Thorpe la continuation de ce travail.

Le produit ainsi obtenu ne constitue pas un diéther, ainsi qu'il résulterait de la réaction suivante :



mais l'éther lactonique

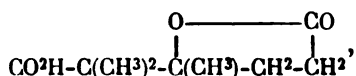


Cet éther est un liquide très légèrement jaune, bouillant à 162-165° sous 19 mm.; sa densité est de $D_4^{20} = 1,1338$. Il est insoluble dans l'eau et n'est pas sensiblement entraînable par la vapeur d'eau. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},3067; CO₂, 0^{gr},6744; H₂O, 0^{gr},2257 — soit en centièmes, trouvé : C, 59.96; H, 8.17 — Calculé : C, 60; H, 8.0. Sa constitution lactonique est en outre établie par les deux faits suivants : il ne possède pas d'oxhydryle libre, car il ne réagit pas sur le chlorure d'acétyle, et, en outre, on obtient le même corps lorsqu'on opère avec le lévulate d'éthyle ou le lévulate de méthyle. Sa fonction éther disparaît donc au cours de la réaction.

Le rendement en éther lactonique ne dépasse pas 15 à 17 0/0 du rendement théorique; en même temps se forment des produits de condensation plus complexes qu'on ne peut distiller, même dans le vide. En outre, une portion importante de l'éther bromé est transformé en éther isobutyrique.

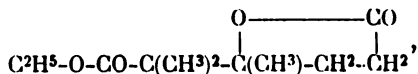
Lorsqu'on saponifie l'éther lactonique au moyen des alcalis, on le décompose complètement en acides lévulique et isobutyrique, mais la saponification par les acides permet d'obtenir l'acide lactonique correspondant. On fait alors bouillir l'éther pendant 15 à 20 heures avec deux parties d'acide chlorhydrique et une partie d'eau. On neutralise la liqueur, on l'épuise à l'éther, on acidifie à nouveau au moyen de l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. La poudre obtenue est ensuite soumise à un épuisement continu au moyen de l'éther.

L'acide lactonique ainsi obtenu



fond à 108-109°. Il est peu soluble dans le benzène, mais facilement soluble dans le chloroforme. L'alcool méthylique convient très bien à sa purification et permet de l'obtenir cristallisé en très beaux prismes. On peut également le faire cristalliser dans l'eau. L'analyse de cet acide a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2561; CO², 0^{gr},5441; H²O, 0^{gr},1812 — soit en centièmes, trouvé : C, 57.94; H, 7.89 — calculé : C, 58.06; H, 7.52. Le titrage au moyen de l'eau de baryte a donné d'autre part : Ba, 26.62; calculé : 27.02. Le sel d'ammonium, précipité par l'acétate de plomb, donne un sel de plomb peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise en belles aiguilles.

L'acide triméthyladipolactonique présente une résistance remarquable à l'éthérification. Lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sa solution dans l'alcool absolu, non seulement la chaîne lactonique ne s'ouvre pas, mais encore, la fonction acide libre n'est pas sensiblement éthérifiée. Il en est de même lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures la solution alcoolique additionnée d'acide sulfurique. On ne peut obtenir l'éther qu'en chauffant le sel de sodium avec de l'iodure d'éthyle, en solution alcoolique. On opère en tube scellé, à 100°, et on chauffe pendant 6 heures. L'éther formé



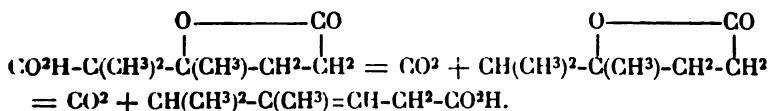
constitue un liquide légèrement jaune, bouillant sans décomposition sensible à 287-289° (thermomètre jusqu'à 30° dans la vapeur). Il est à peu près inodore. Son analyse a fourni les chiffres suivants : substance, 0^{gr},1932; CO², 0^{gr}, 4375; H²O, 0^{gr},1528 — soit en centièmes, trouvé : C, 61.71; H, 8.78 — calculé : C, 61.68; H, 8.41.

La non-éthérification de l'acide triméthyladipolactonique par les alcools en présence des acides minéraux, montre combien l'énergie de la fonction acide varie avec le poids et la constitution de la molécule. Ce fait concorde avec mes précédentes recherches sur l'éthérification des acides bibasiques dissymétriques et montre que la non-éthérification d'un composé, dans les conditions précédentes, ne permet pas de conclure à l'absence d'un carboxyle dans

ce composé; cette conclusion s'applique immédiatement à la fonction acide faible de l'acide camphorique.

L'acide triméthyladipolactonique est peu stable; lorsqu'on le chauffe, il commence à se décomposer vers 175° avec dégagement d'anhydride carbonique. Cette décomposition s'effectue encore, mais partiellement, lorsqu'on traite l'acide par le trichlorure ou le perchlorure de phosphore et même lorsqu'on fait bouillir cet acide avec de l'acide chlorhydrique. Aussi obtient-on toujours dans la préparation de l'acide une certaine quantité de lactone qui résulte de sa décomposition.

Cette décomposition donne naissance à deux composés: une lactone et un acide non saturé isomère.



L'acide diméthylhexénoïque s'obtient presque exempt de lactone, lorsqu'on distille très lentement l'acide adipolactonique. Cet acide constitue un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, bouillant à 236-237° (thermomètre jusqu'à 90° dans la vapeur). Son analyse a donné les chiffres suivants: Substance, 0^{gr},3329; CO², 0^{gr},8213; H²O, 0^{gr},2976 — soit en centièmes, trouvé: C, 67.30; H, 9.93 — calculé: C, 67.60; H, 9.85.

L'acide diméthylhexénoïque fixe énergiquement le brome, en solution sulfocarbonique; on obtient ainsi un acide diméthylidibromohexanoïque qui cristallise très bien dans le benzène en lamelles fusibles à 141-142° avec décomposition. L'acide bromhydrique, en solution aqueuse saturée, donne de même un bromhydrate fusible à 130-132° en se décomposant. L'éther éthylique s'obtient en chauffant en solution alcoolique le sel de sodium avec de l'iodure d'éthyle; on opère en tube scellé à 100°. Cet éther est un liquide mobile, insoluble dans l'eau, bouillant à 204-206° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 30°); il est doué d'une odeur agréable, rappelant celle de l'acétate d'amyle. Sa combustion a donné les résultats suivants: substance, 0^{gr},1951; CO², 0^{gr},5035; H²O, 0^{gr},1906 — soit en centièmes, trouvé: C, 70.38; H, 10.85 — calculé: C, 70.58; H, 10.58.

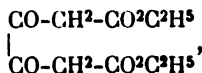
L'isopropylvalérolactone s'obtient en même temps que l'acide non saturé lorsqu'on distille rapidement l'acide triméthyladipolactonique. On sépare ces deux corps au moyen du carbonate de sodium qui dissout l'acide et laisse la lactone insoluble.

Cette lactone se forme encore dans la préparation de l'acide adipolactonique et aussi lorsqu'on chauffe l'acide diméthylhexénoïque avec de l'acide bromhydrique. Elle constitue un liquide neutre, insoluble dans l'eau, incolore, doué d'une odeur douce et légèrement camphrée. Elle bout à 234-236° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 60°) et se dissout dans les alcalis caustiques, à l'ébullition. Les résultats analytiques sont les suivants : substance, 0^{gr},2350; CO², 0^{gr},5821; H²O, 0^{gr},2143 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.55; H, 10.13; — calculé : C, 67.60; H, 9.85.

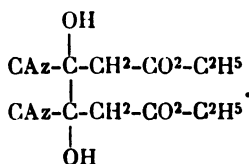
(Faculté des sciences de Lille.)

N° 79. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'éther cétipique;
par MM. R. THOMAS-MAMERT et St. WEIL.

Les expériences que nous allons décrire ont été tentées dans le but d'obtenir par la fixation de deux molécules d'acide cyanhydrique sur l'éther cétipique ou oxalodiacétique :



les dicyanhydrines de formule :



Ces dicyanhydrines doivent présenter une stéréoisomérie calquée sur celle des acides tartriques, c'est-à-dire exister sous deux formes actives, une forme racémique dédoublable et une forme inactive indédoublable. La saponification doit fournir les acides dioxytétracarboxyliques correspondants.

Fixation de l'acide cyanhydrique sur l'éther cétipique.

3.4-Dioxy-3.4-dicyanhexanedioate d'éthyle. — La fixation de l'acide cyanhydrique sur l'éther cétipique ne s'effectue qu'avec beaucoup de difficultés. Avec l'acide anhydre en nature ou dissous dans l'éther, et mis en présence du dérivé dicétonique à la température ordinaire, on n'a absolument rien, même au bout d'un temps très long. En chauffant en tubes scellés à 120°, l'acide cyanhy-

drique disparaît, mais le produit de la réaction est un sirop dont on n'a rien pu retirer de net. En employant l'acide à l'état naissant, les résultats sont plus favorables.

On dissout une molécule d'éther cétipique dans l'éther absolu et on ajoute à la dissolution un peu plus de deux molécules de cyanure de potassium pulvérisé et pur. Dans le mélange refroidi avec de la glace on verse tout aussitôt goutte à goutte et en agitant constamment la quantité théorique d'acide chlorhydrique très concentré, puis on ferme le flacon et on continue à l'agiter de temps en temps en le maintenant au froid. Au bout de quelques jours, il se forme dans le liquide une abondante quantité d'un corps jaune cailleboté et mal cristallisé. Quand on constate au moyen d'une petite prise d'essai que le résidu de l'évaporation ne donne plus de réaction rouge avec le perchlorure de fer et un peu d'alcool, ce qui indique qu'il n'y a plus d'éther cétipique, on filtre. Il passe une solution étherée et il reste sur la plaque filtrante le corps jaune mêlé de chlorure de potassium.

La solution étherée, distillée, laisse une huile qui, versée dans un petit cristalliseur, donne bientôt de beaux cristaux mêlés à un peu d'huile. Ces cristaux, essorés avec du papier buvard, puis recristallisés dans l'alcool, forment alors de grandes tablettes blanches fusibles à 164°, qui ne donnent aucune réaction avec le perchlorure de fer.

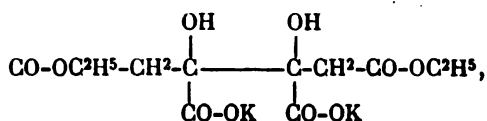
La combustion de ce corps a fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour $C^{12}H^{10}O^8Az^2$.
C.....	50.80	"	"	50.70
H.....	5.66	"	"	5.63
Az.....	"	10.26	10.27	9.85

C'est donc bien la dicyanhydrine cherchée. D'ailleurs, le point de fusion très net nous montre que l'on est en présence d'un unique stéréo-isomère, soit le racémique, soit l'inactif. Malheureusement la quantité de ce corps est toujours très faible relativement à celle du produit jaune dont nous parlerons plus loin. Le rendement n'est guère que de 3 0/0 du rendement théorique, et nos essais les plus variés pour le relever sont demeurés infructueux. Aussi n'avons-nous pu faire aucune tentative de dédoublement sur un corps si difficile à se procurer. Cette cyanhydrine est peu stable; même très pure, elle a toujours une forte odeur cyanhydrique et semble perdre aisément l'acide fixé.

Saponification de la dicyanhydrine. — En traitant une molécule de la dicyanhydrine par deux molécules de potasse en solution

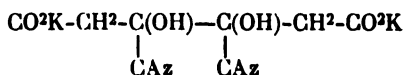
alcoolique titrée étendue, on saponifie seulement les deux groupes CAz et l'on obtient un sel :



qu'on peut purifier convenablement par cristallisation dans l'alcool. Il fournit à l'analyse les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^8\text{K}^2$.
C.....	36.39	"	36.13
H.....	3.74	"	4.00
K.....	"	19.50	19.59

Sel de potassium de la dicyanhydrine de l'acide cétipique



— Dans l'espoir d'avoir de meilleurs rendements, nous avons voulu tenter de fixer l'acide cyanhydrique naissant non plus sur l'éther, mais bien sur l'acide cétipique. Pour cela, nous avons dissous le cyanure alcalin (2 mol.) dans de l'alcool renfermant juste assez d'eau pour le dissoudre totalement.

Nous avons refroidi cette solution avec de la glace, et y avons ajouté l'acide cétipique (1 mol.) finement pulvérisé. Cet acide a été obtenu par la saponification de l'éther au moyen d'acide chlorhydrique concentré froid, suivant la méthode décrite par Fittig et Daimler. On agite fortement le mélange. Bientôt l'acide, qui n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'alcool, disparaît et la solution jaunit. Au bout de quelques minutes, un sel blanc se précipite. Il faut le filtrer de suite, le laver à l'alcool et le sécher dans le vide, car il se décompose rapidement en brunissant, si on le laisse dans son eau-mère.

Son analyse fournit des chiffres assez médiocres, mais qui permettent cependant de penser que c'est bien le produit d'addition cherché qui a pris naissance.

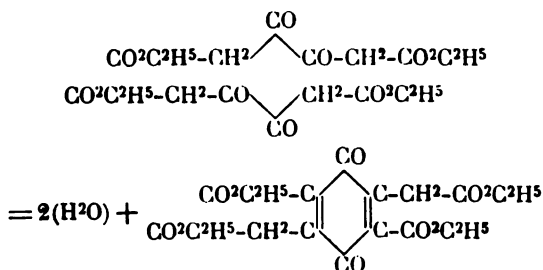
	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^8\text{Az}^2\text{K}^2$.
C.....	30.56	30.45	"	"	"	31.57
H.....	2.31	2.26	"	"	"	1.97
Az.....	"	"	8.65	8.69	"	9.21
K.....	"	"	"	"	25.31	25.65

Il ne nous a pas été possible d'obtenir ce corps plus pur. En le dissolvant dans l'eau, on le décompose; d'ailleurs, il paraît perdre sans cesse de l'acide cyanhydrique. De plus, sa formation est assez capricieuse. Le premier d'entre nous a pourtant l'intention de revenir sur ce corps, en tentant de le saponifier aussitôt après sa formation, car c'est, en somme, paraît-il, la meilleure manière de fixer l'acide cyanhydrique sur l'éther cétipique, et l'acide correspondant serait fort intéressant au point de vue de la formation possible de lactones doubles.

Étude du corps jaune. — Le corps insoluble obtenu en grande abondance dans l'action du cyanure de potassium sur l'éther cétipique, en présence d'acide chlorhydrique, peut être recristallisé dans l'alcool bouillant où il est assez soluble. En répétant plusieurs fois la cristallisation, on l'obtient sous forme d'un corps cristallisé en amas ressemblant à des choux-fleurs, et très légèrement jaune. Ce corps ne renferme pas trace d'azote, comme on s'en est soigneusement assuré. Par contre, il renferme du potassium. Son analyse, faite sur diverses préparations, a donné :

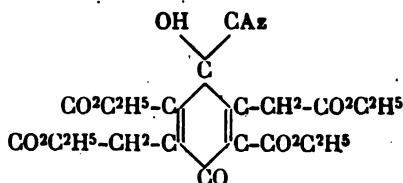
	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $C^{14}H^{12}O^{12}K$.
C.....	49.22	49.47	"	"	49.60
H.....	4.99	5.02	"	"	4.92
K.....	"	"	7.69	7.62	7.67

Voici comment nous avons tenté d'expliquer la formation de ce corps. On aurait d'abord condensation de deux molécules de cétipate d'éthyle, sous l'influence du cyanure de potassium, condensation qui se produirait dès le moment où ce sel est mis en présence de la solution étherée du composé dicétonique. On connaît, d'ailleurs, des cas analogues de condensation sous l'influence du cyanure de potassium. Cette condensation, analogue à celle qui fournit la diméthylquinone au moyen du diacétyle, serait :

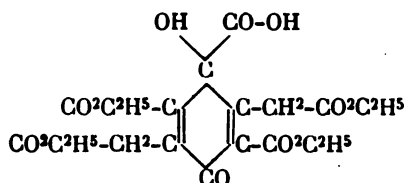


Puis, l'acide cyanhydrique naissant, mis peu à peu en liberté par

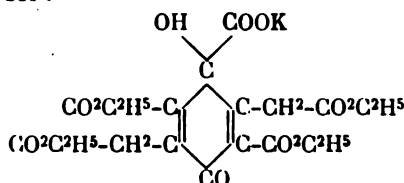
l'acide chlorhydrique, se fixerait sur un groupe carbonyle du composé quinonique formé, et on aurait ainsi :



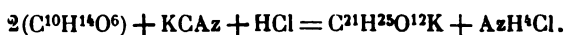
Aussitôt formé, ce corps serait saponifié par une portion de l'acide chlorhydrique, qui ne réagit pas de suite sur le cyanure et donnerait



lequel acide, enfin, se transformerait aux dépens du reste du cyanure alcalin en sel :



qui serait le corps jaune obtenu en définitive. Toutes ces réactions peuvent se représenter par la formule brute :

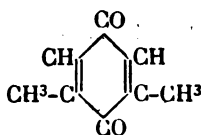


C'est ainsi que réagirait la majeure partie de l'éther cétipique.

Ce dérivé est légèrement jaune, mal cristallisé, très soluble dans l'eau, soluble aussi dans l'alcool chaud, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther et le benzène. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration verte très intense. Avec l'acide sulfurique, il se dissout sans rien donner, mais en chauffant légèrement on a une coloration rouge.

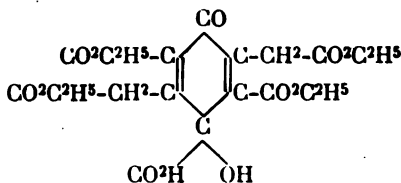
Nous n'avons pas réussi à former d'oxime ni d'hydrazone avec

ce corps, mais Kehrmann a montré déjà que les groudes carbonyles des quinones ne donnent pas d'oximes quand les deux positions ortho voisines de ces groupes sont occupées par des groupes alkylés. Ainsi la diméthylquinone

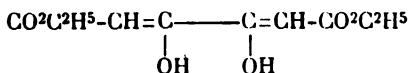


ne donne qu'une monoxime (*Ber.*, t. 21, p. 3315; t. 27, p. 217).

Acide correspondant au corps jaune. — En dissolvant le corps précédent dans de l'acide sulfurique très étendu et épuisant la liqueur à l'éther, on obtient par évaporation de cette solution étherée une huile vorte, épaisse, peu soluble dans l'eau et incristallisable, même dans le vide maintenu durant des semaines. Cette huile donne à l'analyse les chiffres suivants : C, 53.86; H, 5.80 — théorie pour $\text{C}^{21}\text{H}^{26}\text{O}^{12}$: C, 53.61; H, 5.53. C'est donc bien l'acide :

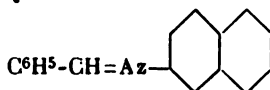


Action de la benzyldène- β -naphtylamine sur l'éther cétipique. — Ayant ainsi constaté qu'à l'encontre de ce que l'on pouvait attendre en admettant la formule dicétonique de l'éther cétipique, il y avait des difficultés assez grandes à fixer l'acide cyanhydrique sur ce corps, nous avons voulu chercher à constater s'il ne possédait pas de préférence la formule diénolique pseudomère :



dans les conditions de la réaction. Nous avons pour nous guider les remarquables travaux de R. Schiff sur le dédoublement de l'éther acétylacétique en ses deux formes pseudomères par l'addition avec la benzyldèneaniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=Az-C}^6\text{H}^5$, avec ou sans pipéridine (*Ber.*, t. 31, p. 205-601). Mais la benzyldèneaniline ne

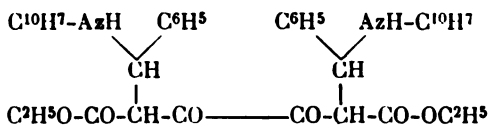
donnant dans notre cas que des produits sirupeux incristallisables nous avons dû nous adresser à un dérivé imidé de poids moléculaire plus élevé, dans l'espoir d'obtenir un corps cristallisé. C'est la benzylidène- β -naphtylamine



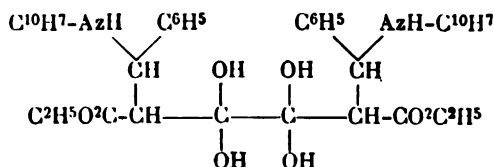
facile à obtenir pure, qui nous a servi. On dissout dans l'alcool ordinaire une certaine quantité d'éther cétipique et on ajoute de molécules de benzylidène- β -naphtylamine par molécule d'éther employé. On chauffe le mélange au bain-marie, jusqu'à ce que tout soit entièrement dissous, et on laisse refroidir. Après quelque temps, tout devient solide dans le ballon, si on n'a pas pris trop d'alcool. On essore à la trompe le magma cristallin rose, et cristallise plusieurs fois dans l'alcool. On finit par une cristallisation dans la ligroïne et on arrive ainsi à un corps très bien cristallisé, tout à fait blanc.

Ce corps fond à 125° , il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, insoluble dans l'eau. Ses solutions sont assez altérables et se colorent aisément en rouge. Avec l'acide sulfurique concentré, il ne donne pas de coloration. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration vert bleue très intense, mais fugace. Chauffé longtemps à $120\text{-}122^\circ$, il ne perd pas d'eau.

Nous nous attendions à avoir ainsi le produit d'addition pure simple :



analogue au corps obtenu par la benzylidéneaniline et l'éther acétyle cétiq. Or, l'analyse, faite avec de grands soins avec ou sans chaux et sur des échantillons différents, nous a fourni des résultats qui donnent au corps fusible à 125° , la formule d'un dihydrate de ce produit d'addition, par exemple :



Voici ces résultats :

	I.	II.	III.	IV.
C.....	72.67	72.71	72.72	72.66
H.....	5.75	5.93	5.95	6.11
	V.	VI.	VII.	
Az.....	3.69	3.41	3.75	(Dumas)

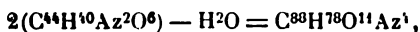
Or, voici les nombres exigés par la théorie :

	Théorie pour	
	$C^{14}H^{10}Az^2O^6$.	$C^{14}H^{10}Az^2O^6 + 2H^2O$.
C.....	76.30	72.72
H.....	5.77	6.04
Az.....	4.04	3.84

Cette fixation d'eau n'est pas inadmissible *a priori*, car l'accumulation de groupes carbonyles voisins leur donne la possibilité de former des hydrates.

D'ailleurs, nous n'avons pas de preuves que ce soit bien sur ces groupes carbonyles que l'hydratation a eu lieu. Quant à l'eau nécessaire, elle proviendrait de l'alcool ordinaire employé. En effet, en opérant avec de l'éther anhydre distillé sur du sodium, on n'obtient pas le corps cristallisé fusible à 125°, mais seulement des résines rouges très altérables.

En opérant maintenant l'addition entre la benzylidène- β -naphtylamine et l'éther cétipique tout à fait comme précédemment, mais en présence d'une trace de pipéridine, on obtient des cristaux rouge-clair, fusible à 80°, qui ne donnent avec le perchlorure de fer qu'une coloration nulle ou très faible. Mais, à l'analyse, ce corps ne se présente pas comme un simple isomère du produit précédent. Il paraît provenir de la condensation de deux molécules du produit d'addition avec perte d'une molécule d'eau :

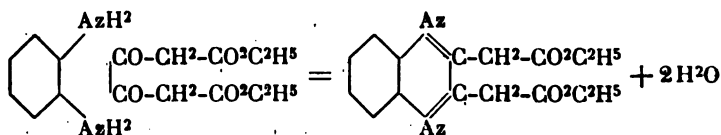


d'ailleurs, ce corps est très altérable et nous ne donnons cette formule que sous toutes réserves. Quoi qu'il en soit, l'éther cétipique se prête mal d'après nos expériences, à une détermination de sa constitution d'après la méthode de R. Schiff. — Nous ajouterons encore qu'une autre caractéristique de l'éther cétipique paraît être de fixer très difficilement l'hydrogène; du moins par les agents hydrogénants et les conditions les plus variées, n'avons-nous jamais pu arriver à un résultat et des produits nets.

(Travail fait au laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg, Suisse.)

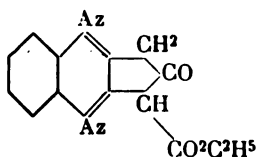
N° 80. — Condensation de l'éther cétipique avec les ortho-diamines. — I. Condensation avec l'éthylènediamine et les naphtylène-orthodiamines; par MM. R. THOMAS-MAMERT et St. WEIL.

Le présent travail fait partie d'une suite de recherches entreprises pas le premier d'entre nous, avec la collaboration de ses élèves, sur la condensation de l'éther cétipique et des diverses orthodiamines. Cette condensation, opérée par exemple avec l'orthophénylènediamine, donne un dérivé quinoxalique, obtenu en rendements excellents, suivant la réaction :

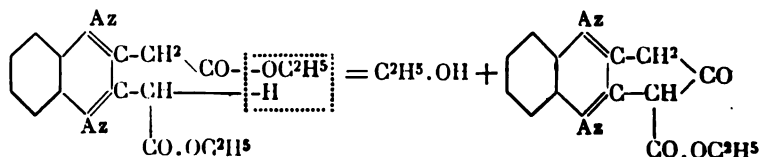


C'est la même méthode de condensation qui a déjà fourni à Hinsberg et à ses élèves de nombreux dérivés quinoxaliques.

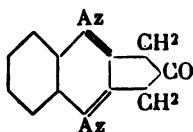
Mais l'intérêt de ceux obtenus au moyen de l'éther cétipique découle du voisinage des deux résidus d'acide acétique $\text{-CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ qui se prêtent à la formation remarquablement facile d'une chaîne pentagonale analogue à celle de l'indanone. Par exemple, en ajoutant simplement de l'éthylate de sodium (1 mol.) dissous dans l'alcool absolu à la dissolution également alcoolique du corps précédent (1 mol.), on obtient de suite avec un rendement théorique le sel de sodium du corps :



On a ainsi une condensation analogue à celles obtenues par Claisen, Wislicenus, etc., en présence d'éthylate de sodium :



L'étude du nouveau noyau :



que nous nommerons *phénocétopentaméthylénazine* et de ses dérivés, déjà avancée, constituera une suite de mémoires qui paraîtront ultérieurement. Nous ne parlerons dans celui-ci que des dérivés énoncés dans le titre du présent travail.

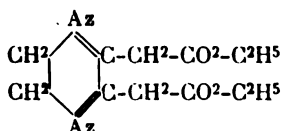
Action de l'éthylènediamine sur l'éther cétipique.

Dihydropyrazinediéthylate d'éthyle. — L'éthylènediamine employée était fournie anhydre par la maison C. F. Kahlbaum. Pour une molécule d'éthylènediamine, on prend une molécule d'éther cétipique dissous préalablement dans l'alcool absolu, et on chauffe légèrement le mélange. La liqueur rougit et s'échauffe d'elle-même. Par refroidissement se dépose un corps en belles aiguilles jaunes, qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool.

Ces cristaux fondent à 100°. Ils ne donnent aucune réaction avec le perchlorure de fer ou l'acide sulfurique concentré. Les rendements en sont médiocres. A l'analyse, ils donnent les résultats suivants :

	I.	II.	Théorie pour C ¹² H ¹⁶ Az ² O ⁴ .
C.....	54.49	"	56.69
H.....	7.32	"	7.09
Az.....	"	11.12	11.02

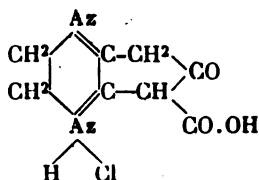
Ils constituent le corps :



dérivé de la dihydropyrazine.

La saponification de ce corps réussit mal avec la potasse alcoolique. Nous avons alors essayé l'acide chlorhydrique saturé à 0° et agissant plusieurs jours à froid sur le corps pulvérisé. Dans ces conditions, on obtient, au bout de ce temps, une poudre verdâtre,

cristallisée en aiguilles microscopiques. Ce corps renferme du chlore. C'est sans doute le chlorhydrate :

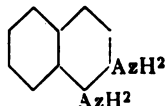


de l'acide à chaîne latérale indanonique formé de suite par élimination d'eau dans l'acide bibasique correspondant à notre corps. L'analyse corrobore cette supposition, trouvé : C, 44,08 ; H, 4,27 — Théorie pour $C^8H^8Az^2O^3Cl$: C, 44,34 ; H, 4,15.

D'ailleurs le haut prix de l'éthylènediamine et les rendements médiocres nous ont amenés à laisser de côté ce corps et ses analogues, obtenus au moyen des α -diamines grasses.

Action de la naphtylènediamine-1.2 sur l'éther cétipique.

1.2-Naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle. — La naphtylènediamine employée a été le dérivé :



que l'on peut obtenir aisément et avec de bons rendements en partant de la β -naphtylamine, par copulation avec le chlorure de diazobenzol, puis réduction de l'azoamidé obtenu. Nous avons suivi pour cela le mode opératoire de E. Bamberger et W.-J. Schieffelin (*Ber.*, t. 22, p. 1375).

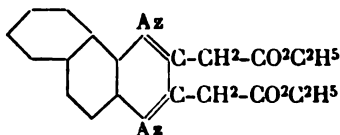
Pour opérer la condensation, on chauffe une molécule d'éther cétipique dissoute dans l'alcool absolu et une molécule de naphtylènediamine, au bain-marie et dans un courant d'hydrogène, durant une heure et demie. Il ne faut pas opérer sur plus de 5 à 10 gr. de la diamine, sans quoi l'opération s'allonge et on obtient presque uniquement des résines. Dès que la solution précédente est froide, il s'en sépare de beaux cristaux bruns en aiguilles. On les essore et on les fait cristalliser quelquefois dans l'alcool.

Ces cristaux très réfringents, jaune brunâtre, fondent à 98°. Le rendement est bon, en observant les précautions décrites. Ils ne donnent pas de réaction avec le perchlorure de fer, mais se dis-

solvent en rouge foncé dans l'acide sulfurique. L'analyse, faite sur un corps desséché à 80°, a donné :

	I.	II.	Théorie pour $C^{20}H^{20}Az^2O^4$.
C.....	67.97	"	68.18
H.....	5.78	"	5.68
Az.....	"	7.84	7.95

Ce corps est donc bien le 1.2-naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle :

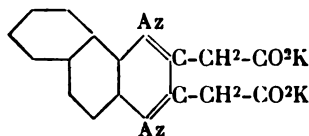


obtenu par condensation entre les deux molécules et élimination de deux molécules d'eau.

Saponification du 1.2-naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle. — Si on ajoute un excès de potasse alcoolique à une solution alcoolique du dérivé précédent, et qu'on chauffe un peu le mélange, il se dépose bientôt un sel bien cristallisé. Ce sel, séparé, est lavé avec de l'alcool et séché. Il donne alors à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	Théorie pour $C^{16}H^{10}O^4Az^2K^2$.
C.....	51.43	"	51.61
H.....	2.85	"	2.68
K.....	"	21.14	20.96

La combustion était faite en mêlant le corps à du bichromate de potassium fondu. Comme on le voit, nous sommes bien en présence du sel :

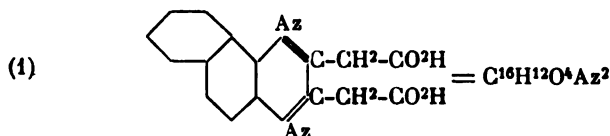


Si maintenant on dissout ce sel dans l'eau et qu'on ajoute à la dissolution de l'acide sulfurique étendu, il se dépose un corps jaune qui, filtré, lavé et séché, peut être redissous dans une grande quantité de benzène et d'alcool mélangés bouillants. Par refroidissement, on obtient de fines aiguilles soyeuses jaunes, qui se décomposent sans fondre vers 190°. Ce corps est soluble dans le carbo-

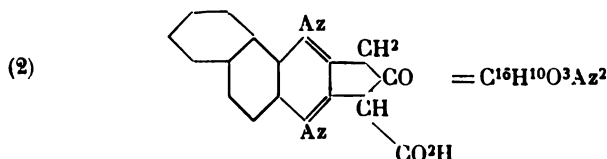
nate de potassium, avec dégagement d'acide carbonique, et peut être reprécipité inaltéré par adjonction d'un acide. C'est donc un acide lui-même. Ses solutions possèdent une forte fluorescence verte caractéristique que n'ont pas les dérivés de la quinoxaline. Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour $C^{16}H^{10}O^3Az^2$.
C.....	68.68	"	69.06
H.....	3.72	"	3.59
Az.....	"	10.06	10.07

Nous verrons plus loin une autre méthode qui nous permettra d'obtenir cet acide plus pur et de l'identifier. Dès à présent nous voyons cependant, par cette analyse, que ce n'est pas l'acide bibasique :



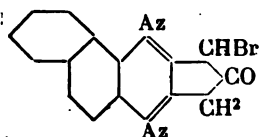
que l'on obtient, mais bien l'acide à chaîne pentaméthylénique :



ou *acide 1.2-naphto-β-cétopentaméthylénazineméthylolique*. Cet acide n'est pas d'ailleurs le seul produit de la réaction. En effet, si on fait l'analyse sur le précipité jaune brut obtenu d'abord par le traitement du sel avec l'acide sulfurique étendu, on trouve des chiffres qui indiquent un mélange d'acide bibasique (1) et d'acide cétonique (2). D'ailleurs, la solution mère alcoolico-benzénique d'où s'est déposé l'acide (2) est encore fortement colorée en brun, surtout si on l'a fait bouillir longtemps. En lui ajoutant à froid une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, on voit bientôt la solution se décolorer, la fluorescence disparaître, et un corps en belles aiguilles rougeâtres cristallise. On peut le séparer et le recrystalliser.

On a alors des aiguilles jaunes qui, à 275°, ne fondent pas. Les

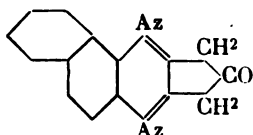
chiffres de l'analyse montrent que l'on est en présence du corps :



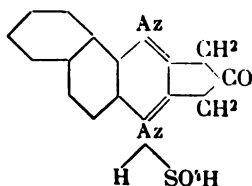
ou α -bromo-1.2-naphtho- β -cétopentaméthylénazine :

	I.	II.	III.	Théorie pour $C^{14}H^{10}OAz^2Br$.
C.....	57.55	"	"	57.50
H.....	"	"	"	2.87
Az.....	"	9.04	"	8.94
Br.....	"	"	25.75	25.55

Le dosage d'hydrogène a été perdu par suite d'un accident. Cette analyse nous prouve donc qu'à côté de l'acide cétonique nous avons en solution dans le benzène la naphthocétopentaméthylénazine elle-même :



Une autre expérience va éclairer encore davantage ces faits anormaux. Si on prend le produit brut jaune obtenu par la précipitation du sel de potassium au moyen d'acide sulfurique étendu, et qu'on fasse bouillir ce mélange avec de l'acide sulfurique étendu en assez grande quantité, on constate un vif dégagement d'acide carbonique qui s'arrête pourtant avant que tout ne soit dissous. Il reste donc un résidu solide coloré en vert et on a une solution brun foncé. Celle-ci par refroidissement abandonne des aiguilles brunes peu solubles, qu'on peut aisément recristalliser dans l'acide acétique cristallisable chaud. L'analyse qualitative montre que ce corps renferme du soufre. Il ne donne plus de fluorescence en solution, mais se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge sang. C'est le sulfate de la 1.2-naphtho- β -cétopentaméthylénazine :

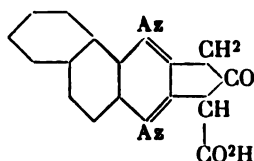


comme le prouve l'analyse :

	I.	II.	III.	Théorie pour $C^{18}H^{12}O^2Az^2S$.
C.....	54.53	"	"	54.25
H.....	3.79	"	"	3.61
Az.....	"	8.67	"	8.40
S.....	"	"	9.98	9.68

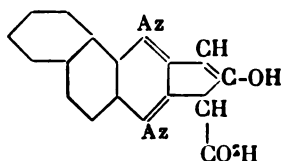
Ce sulfate se décompose au-dessus de 262° sans fondre. Il est soluble dans l'eau, quoique assez peu, et dans l'acide acétique cristallisable.

Quant à la partie solide verte insoluble dans l'acide sulfurique étendu bouillant, elle se dissout avec dégagement d'acide carbonique dans une solution de carbonate de sodium. Il reste seulement un petit résidu vert. En ajoutant à la solution filtrée de l'acide sulfurique étendu, il se dépose aussitôt un corps jaune qui, lavé et séché, donne à l'analyse les chiffres correspondant à l'acide :



Toutes les propriétés concordent avec celles de ce corps. Ainsi, par cristallisation dans le benzène alcoolique bouillant, on obtient les aiguilles soyeuses jaunes caractéristiques.

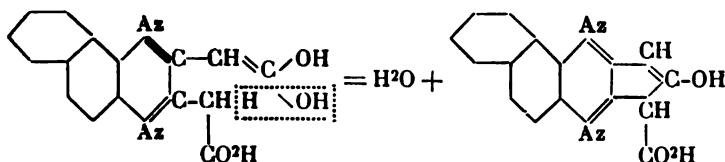
Ce corps, à l'encontre de ce que l'on pourrait prévoir d'après sa constitution, peut être bouilli indéfiniment avec l'acide sulfurique étendu sans perdre de traces notables d'acide carbonique. On peut dès lors se demander s'il n'aurait pas plutôt une forme énolique pseudomère telle que :



On comprendrait alors sa résistance au départ d'acide carbonique.

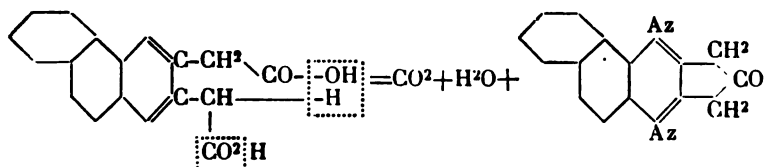
Voici comment on pourrait maintenant tenter d'expliquer ce qui se passe quand on traite le sel de potassium de l'acide naphthoquinoxalinediméthylé par l'acide sulfurique étendu. Au moment

même de sa mise en liberté, une partie de cet acide passerait à l'état d'acide énolique, suivant la réaction :



Cette portion, ainsi transformée, reste inaltérable et indissoute. C'est le résidu verdâtre insoluble.

Une autre partie de l'acide bibasique donnerait par ailleurs, lors de l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, la réaction :



La naphthocétopentaméthylénazine ainsi formée reste dissoute à l'état de sulfate.

Nous ne pourrions décider au sujet de la forme cétonique ou éno-lique de l'acide stable que quand nous étudierons des corps plus aisés à obtenir que ceux décrits dans le mémoire actuel.

1.2-Naphto-β-cétopentaméthylénazineméthylate d'éthyle. — Si l'on ajoute à une molécule de naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle dissous dans l'alcool absolu une molécule d'éthylate de sodium dissous dans ce même liquide, et qu'on chauffe de deux à cinq minutes au bain-marie, on voit le mélange brunir et se précipiter bientôt un sel de sodium. En ajoutant de l'eau à la liqueur refroidie, on dissout le tout. Si l'on verse alors dans cette solution de l'acide sulfurique étendu, il se précipite en abondance un corps jaune, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, assez difficilement encore dans le chloroforme froid, plus facilement dans le chloroforme bouillant. C'est dans ce dissolvant qu'il convient de le faire cristalliser, après lavage à l'eau, essorage et dessiccation.

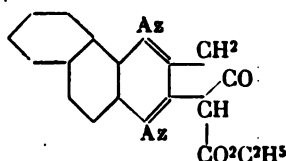
Les rendements de l'opération, soigneusement faite sur 1 gramme ou 2, au plus, sont excellents. Si, au lieu de la solution alcoolique du dérivé quinoxalique, on prend la solution dans l'éther absolu et qu'on fasse agir sur elle l'éthylate de sodium sec, on

retrouve tout le dérivé inaltéré, même après un long chauffage au réfrigérant ascendant. Il est probable que la température d'ébullition de l'éther n'est pas assez élevée pour permettre à la réaction de se faire. Si, d'autre part, on emploie un excès d'éthylate de sodium, ou qu'on chauffe trop longtemps la solution alcoolique, on n'obtient guère que des résines.

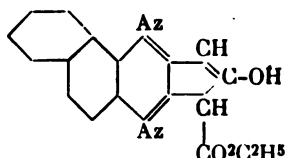
Le corps ainsi obtenu constitue de belles aiguilles soyeuses jaune d'or, qui commencent à brunir vers 200° et se décomposent sans fondre vers 250°. La combustion a donné :

	I.	II.	Théorie pour $C^{16}H^{14}Az^2O^2$.
C.....	70.87	"	70.57
H.....	4.75	"	4.57
Az.....	"	9.39	9.15

Ces résultats correspondent à l'éther :



où à son pseudomère :



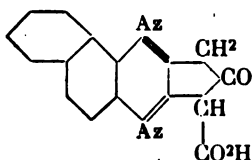
Cet éther donne en solution chloroformique une magnifique fluorescence verte ; avec l'acide sulfurique concentré, une solution rouge sang.

Acide 1.2-naphto-β-cétopentaméthylénazine-méthylolique. — En traitant l'éther précédent à froid par un excès de potasse aqueuse et laissant le mélange vingt-quatre heures, on le saponifie et on a ainsi une solution jaune. Par addition d'acide sulfurique étendu, se précipite un corps jaune brun, qu'on lave à l'eau, essore, dessèche et cristallise dans le chloroforme chaud. Il constitue des aiguilles jaunes qui se décomposent vers 190° sans fondre nettement. Ses solutions dans le chloroforme, sont fluorescentes à un degré bien

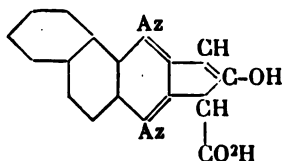
supérieur à la fluorescéine ; la solution sulfurique est rouge sang. L'analyse donne :

	I.	II.	Théorie pour $C^{16}H^{16}Az^2O^2$.
C.....	68.88	"	69.06
H.....	3.76	"	3.59
Az.....	"	10.21	10.07

Ces résultats correspondent à l'acide :



ou à son pseudomère :



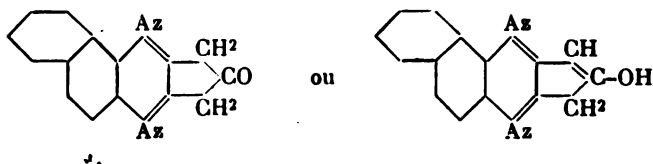
En chauffant cet acide avec du benzène, ou de l'eau, ou même de l'acide sulfurique étendu, et maintenant l'ébullition fort longtemps, on n'a aucun dégagement observable d'acide carbonique. Nous nous en sommes assurés en faisant barboter la vapeur dans de l'eau de baryte. Le produit se fonce seulement en devenant vert.

Ce corps n'est encore que l'acide primitif, souillé d'une faible impureté, car il se dissout dans le carbonate de sodium avec dégagement d'acide carbonique et en laissant un léger résidu vert. La liqueur filtrée, précipitée ensuite par l'acide sulfurique étendu, donne un corps jaune qui, cristallisé dans le chloroforme et soumis à l'analyse, fournit les chiffres correspondant à l'acide déjà décrit.

Ce résultat ne s'explique guère avec la formule cétonique, car un corps de cette constitution devrait perdre aisément une molécule d'acide carbonique, à la façon de l'éther acétylacétique. Avec la formule énolique pseudomère, elle s'explique bien, au contraire, et doit amener à lui donner la préférence.

1.2-Naphto- β -cétopentaméthylènazine. — Ce corps ne peut donc être préparé qu'au moyen du mélange brut des acides obtenus par la saponification du naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle. Ce

mélange, bouilli avec de l'eau, donne un dégagement d'acide carbonique qui s'arrête au bout de quelque temps. On refroidit aussitôt, on filtre et on traite le corps obtenu par le chloroforme. Une portion du produit est très peu soluble dans ce dissolvant, c'est l'acide carboxylé déjà étudié. Une autre portion y est très soluble ; c'est l'azine :

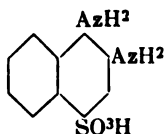


Elle reste par évaporation des liqueurs chloroformiques, sous forme d'aiguilles vert noirâtre qui semblent très altérables. Ses solutions très concentrées ont une couleur mordorée et une forte fluorescence verte. Elles donnent immédiatement, avec une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, le dérivé bromé en aiguilles jaunes décrit plus haut.

On peut encore obtenir cette azine plus pure, en dissolvant dans l'eau son sulfate que nous avons étudié, et ajoutant un excès de soude en solution aqueuse. On reprend l'azine par épuisement au moyen de chloroforme, et par évaporation on l'obtient sous forme d'aiguilles brun vert. L'analyse de ce corps donne des résultats assez médiocres (0,80/0 de carbone en trop), mais comme nous en avons fort peu et qu'il est très altérable, nous avons dû renoncer à le purifier, et nous en tenir à sa spécification par son dérivé bromé et son sulfate, qu'on peut aisément avoir à l'état de grande pureté.

*Action de l'acide 1.2-naphtylènediamine-4-sulfonique
sur l'éther cétipique.*

Acide 4-sulfonique du 1.2-naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle.
— L'acide naphtylènediaminesulfonique dont nous sommes parti pour ces recherches est l'acide :

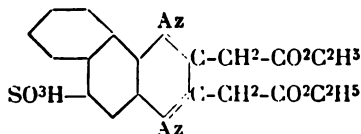


obtenu par réduction du rouge Congo au moyen du zinc en poudre

et d'ammoniaque bouillante, suivant le mode opératoire donné par Witt (*Ber.*, t. 49, p. 1719).

Nous avons d'abord constaté que l'ébullition de la solution d'éther cétipique dans l'alcool en présence de cet acide ne donne lieu à aucune réaction, même en bouillant longtemps. Nous nous sommes alors adressé à l'acide acétique cristallisable comme dissolvant. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on met des quantités équimoléculaires de diaminosulfonique et d'éther cétipique, puis trente à quarante fois leur poids d'acide acétique cristallisable, et on chauffe le tout à l'ébullition tranquille. Tout se dissout peu à peu, en même temps que la solution se fonce. Quelque temps après, l'ébullition continuant, on voit se déposer une poudre jaune dont la quantité augmente de plus en plus. Au bout de quelques heures, on essore le précipité à la trompe, on le lave à l'eau et à l'alcool, où il est fort peu soluble et on le sèche. Il est déjà assez pur pour l'analyse. Celle-ci donne, trouvé : C, 55,80; H, 4,71 — calculé pour $C^{20}H^{20}Az^2O^7S$: C, 55,55; H, 4,62.

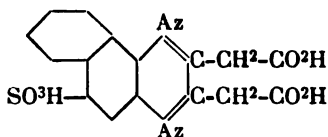
La réaction de formation étant tout à fait parallèle à celle qui fournit le naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle, nous nous sommes contentés de cette combustion, sans doser le soufre et l'azote. Le corps est l'acide *1.2-naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle-4-sulfonique*



Ce corps constitue une poudre cristalline jaune verdâtre, en aiguilles microscopiques. Il donne avec l'acide sulfurique une coloration rouge sang. Il ne fond ni ne se décompose à 285°, et nous n'avons pas dépassé cette température.

Acide-1.3-naphtoquinoxalinediéthylate-4-sulfonique. — On laisse le corps précédent en digestion avec une solution froide de potasse dans l'eau. Bientôt tout se dissout. Au bout d'un jour, on précipite par l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi une poudre brune bien cristallisée en aiguilles microscopiques, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool et qu'on sèche. Elle est déjà pure dans ces conditions. L'analyse donne en effet trouvé, C, 51,15; H, 3,37 —

Théorie pour $C^{16}H^{12}O^7SAz^2$: C, 51,06; H, 3,19. C'est donc :



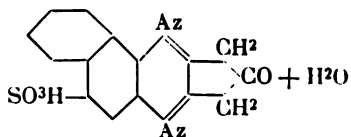
Il est donc très remarquable que, dans le cas de l'acide 4 sulfoné du naphthoquinoxalinediéthylate d'éthyle, la saponification marche régulièrement, sans fournir trace d'acide à fonction cétopentaméthylénique, tandis que pour le dérivé non sulfoné, on a formation d'une chaîne latérale pour une grande partie du produit saponifié, comme nous l'avons vu plus haut. Cette différence est évidemment due au groupe SO^3H , mais il nous est impossible d'expliquer comment il agit.

L'acide décrit chauffé jusqu'à 275° à l'état sec ne subit ni fusion, ni modification apparente. Il se dissout en rouge orange dans l'acide sulfurique concentré. Ses solutions n'ont aucune fluorescence.

Acide-4-sulfonique de la 1.3-naphtho- β -cétopentaméthylèneazine.

— Quand on chauffe l'acide précédent avec de l'eau, il y a un abondant dégagement d'acide carbonique et le corps passe au rose. Le dégagement n'est terminé qu'après deux à trois heures d'ébullition. On essore alors le produit, on le lave à l'eau et à l'alcool et on le sèche. Il donne à l'analyse : C, 54,04; H, 3,84.

Ces chiffres correspondent à :



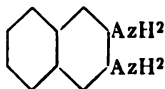
Ce corps exige en effet : C, 54,21; H, 3,64; tandis que sans H^2O on aurait : C, 57,32; H, 3,18.

Afin de nous assurer de la présence de cette eau, nous avons chauffé le corps à 160° et nous avons ainsi trouvé qu'il a perdu : H^2O , 5,64; la théorie indique 5,42. D'ailleurs, le corps est très hygroscopique et reprend rapidement une molécule d'eau à l'air. Chauffé jusqu'à 230° il ne fond et ne se décompose pas.

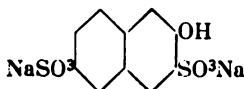
Nous ne pouvions naturellement pas essayer avec ces corps la fermeture de la chaîne latérale par l'éthylate de sodium, à cause de la présence du groupe acide SO^3H . Nous n'avons donc pas préparé l'éther cétonique parallèle à celui de la série précédente.

Action de la 2.3-naphtylènediamine sur l'éther cétipique.

2.3-Naphtoquinoxalinediéthylate d'éthyle. — La naphtylènediamine utilisée pour cette recherche est :



Elle a été préparée par la méthode de Friedländer et von Zakr-zewski (*Ber.*, t. 27, p. 768) en partant comme point de départ commercial du produit dit *sel R* :

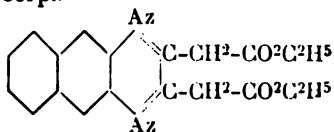


fourni par la fabrique Meister Lucius, de Francfort-sur-le-Mein. Les rendements de cette longue et pénible préparation sont très faibles, aussi, malgré la grande quantité de sel R mise à notre disposition, n'avons-nous pu avoir qu'une quinzaine de grammes de la diamine, totalement pure, il est vrai, comme nous nous en sommes assuré par l'analyse, et fondant exactement à la température indiquée par Friedländer.

Si l'on prend une molécule d'éther cétipique dissoute dans l'alcool chaud et qu'on y ajoute une molécule de diamine, dissoute aussi dans l'alcool, le mélange devient aussitôt orange. On chauffe quelques minutes pour terminer la réaction et on laisse refroidir. Bientôt se dépose une abondante masse cristalline en chou-fleur. On la sépare de l'alcool, on la lave encore avec un peu de ce véhicule froid et on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Le corps obtenu fond à 139°,5. Il est peu soluble dans l'alcool et le benzène froid, beaucoup plus dans l'éther et l'acide acétique. Avec l'acide sulfurique concentré, il donne une coloration verte.

La combustion de ce corps a présenté, comme nous allons voir, des difficultés considérables. En faisant d'abord quatre combustions ordinaires de la substance, nous trouvâmes des chiffres variant pour le carbone de 66,75 à 66,90 et pour l'hydrogène de 4,82 à 5,28. Or, pour le corps

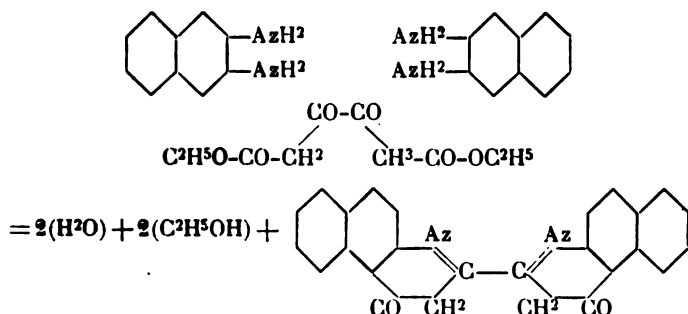


on doit avoir : C, 68,18; H, 5,68.

il en est encore de même et on a seulement dans ce cas une élimination accessoire d'acides chlorhydrique ou azoteux.

Pour certifier cependant avec sécurité la constitution de notre dérivé, nous avons voulu vérifier quelques-unes des conséquences de sa formule quinoléïque.

D'abord en employant deux molécules de naphtylènediamine pour une d'éther cétipique, on pouvait espérer obtenir deux fois la réaction de formation, et avoir :



Or, dans ces conditions, on obtient seulement le corps jaune fusible à 139°,5 et de la naphtylènediamine inaltérée.

En second lieu, nous avons essayé de copuler le groupe AzH^2 qui existerait dans le corps naphtoquinoléïque avec le chlorure de diazobenzol. Or la combinaison n'a pas lieu et le corps reste inaltéré.

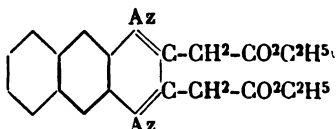
Nous avons alors repris l'analyse de notre dérivé, mais en le mêlant intimement avec du bichromate de potasse fondu, chauffant extrêmement fort et longtemps le tube à combustion, et opérant dans un courant d'oxygène dès le commencement. En outre, nous avons pris de très petites quantités de substance. Voici, d'ailleurs, les résultats obtenus :

(Passage de 0 : 3 heures).	Substance.	C 0/0.	H 0/0.
Analyse I	0,151 ^{gr}	67.36	5.56
— II	0,1821	67.15	5.51
— III	0,0907	67.86	5.75
— IV	0,1824	67.39	5.66

On remarquera que la quantité d'acide carbonique trouvé est d'autant plus forte que la quantité de matière employée est plus petite, ce qui montre que la combustion est plus complète. D'ailleurs, dans aucune de ces combustions les résultats ne sont entière-

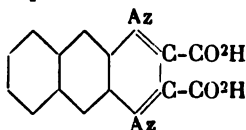
ment satisfaisants, puisqu'en prenant la meilleure (n° III), nous avons : C, 67,86; H, 5,75 — théorie : C, 68,18; H, 5,68.

Néanmoins, comme le corps employé était absolument pur, bien cristallisé, et avec un point de fusion tout à fait net, nous pensons qu'on peut conclure des chiffres trouvés qu'on est bien en présence du corps :



mais qu'il est excessivement difficile à brûler. Quant au dosage d'azote, il a donné des chiffres satisfaisants, 7,83 0/0 au lieu de 7,95 qu'exige la théorie.

D'ailleurs, Friedländer et Zakrzewski, par l'action de l'acide dioxytartrique sur la 2.3-naphtylènediamine ont obtenu sans difficulté le dérivé quinoxalique :



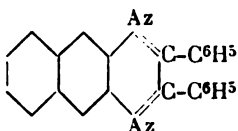
qu'ils ont analysé (1). Pour constater aussi par nous-même cette formation dans le cas d'un produit dicétonique qui ne se prêtât pas à d'autres réactions, nous avons essayé l'action de la 2.3-naphtylènediamine sur le benzile $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$.

o.-Diphényl-2.3-naphtoquinoxaline. — A la solution d'une molécule de benzile dans l'alcool, on ajoute une molécule de 2.3-naphtylènediamine dissoute dans ce même liquide, et on chauffe le mélange un quart d'heure au bain-marie. Par refroidissement cristallise un corps jaune en hexaèdres microscopiques, qu'on sépare et fait cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant. Ce corps fond à 189°,5-190°. Il est aussi très difficile à brûler, et ne donne de bons résultats que mêlé avec du bichromate de potassium et chauffé très longtemps dans un courant d'oxygène. On trouve ainsi :

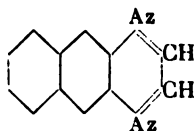
	I.	II.	Théorie pour $C^{22}H^{16}Az^2$.
C.....	86.63	"	86.74
H.....	4.98	"	4.82
Az.....	"	8.62	8.43

(1) *Berichte*, t. 27, p. 765; t. 29 p. 2087.

Ce corps est donc bien l'o.-diphényl-2.3-naphtoquinoline.



La facilité de sa formation montre que la formation de la chaîne anthracénique à deux Az :



ne présente pas les difficultés spéciales à celle de la chaîne anthracénique à un Az :

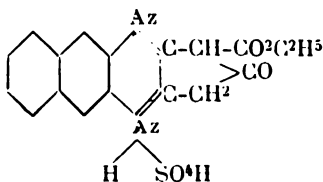


W. Marckwald (*Ber.*, t. 23, p. 1015) a tenté de donner, de cette difficulté particulière, une raison basée sur les positions des doubles liaisons.

Action de l'éthylate de sodium sur le 2.3-naphtoquinoline-diéthylate d'éthyle.

En opérant avec le dérivé 2.3-naphtoquinolique exactement comme avec le dérivé 1.2 (voir plus haut), et précipitant le corps formé par l'acide sulfurique, on obtient une poudre jaune foncé soluble dans le chloroforme avec fluorescence verte. Ce corps se décompose vers 200° sans fondre. Il renferme du soufre, ainsi qu'on s'en est assuré qualitativement. L'analyse, menée avec les soins nécessaires déjà décrits, donne : C, 53,78 ; H, 4,25 — Théorie pour $C^{18}H^{16}Az^2O^2S$, C, 53,46 ; H, 3,96.

Ce corps serait :



sulfate d'un 2.3-naphto- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'éthyle analogue à celui qu'on obtient dans les mêmes conditions à partir du dérivé 1.2.

La faible quantité de 2.3-naphtylènediamine dont nous disposions ne nous a pas permis de pousser davantage l'étude de ces dérivés.

(Travail fait au laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg, Suisse.)

N° 81. — Nouvelles matières colorantes à fonctions acides;
par **M. Maurice PRUD'HOMME.**

Les colorants, leucobases ou chromogènes, renfermant des groupes AzH^2 , sont traités en liqueur acide, par un mélange d'aldéhyde formique et de bisulfite de soude.

Fuchsine. — On dissout 10 gr. de fuchsine dans 1 litre d'eau additionné de 150 gr. de SO^4H^2 au 1/10°, et on y ajoute 150 gr. de SO^3NaH à 34° B. et 50 gr. de CH^2O à 40 0/0. On chauffe 1 heure, ou laisse au contact à froid de 24 à 48 heures. La liqueur devient d'un beau violet. Elle n'est plus précipitée, mais simplement décolorée par les alcalis, et se recoloré par les acides. Le sel marin ne donne qu'une précipitation incomplète.

Le coton mordancé au tannin et l'émétique, ne se teint pas, même en bain neutre. Sur bain acide, la laine se teint en un beau violet. Enfin, une réduction ménagée, à froid, au moyen de Zn et HCl, donne une liqueur incolore, qui se recoloré rapidement à l'air : la réduction faite à chaud et poussée à fond, donne un leuco-dérivé stable. Ce double caractère montre que le colorant continue à appartenir à la série des dérivés aminés du triphénylméthane (1).

Il se comporte comme une fuchsine *alcoylée et sulfonée*.

La *fuchsine acide*, dans les mêmes conditions, se modifie comme la fuchsine non sulfonée, mais le violet obtenu est plus rouge.

P.-nitrodiaminotriphénylméthane. — Cette leucobase, dissoute dans HCl, traitée par le mélange de CH^2O et de SO^3NaH , puis oxydée au moyen de PbO^2 , donne un colorant vert ce qui indique bien le sens de la réaction, c'est-à-dire l'alcoylation des AzH^2 . Ce vert ne teint pas le coton mordancé au tannin, mais teint la laine sur bain acide.

Si, au lieu d'oxyder par PbO^2 la leucobase transformée, on la traite à froid rapidement par Zn et HCl, qu'on filtre et fasse bouillir,

(1. Bull. Soc. chim., 1897, t. 17, p. 376.

elle doit, d'après une réaction que j'ai indiquée (1), se transformer en violet. On obtient, en effet, de cette manière, un violet acide.

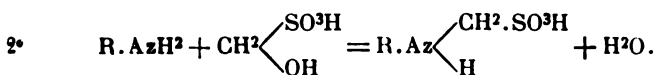
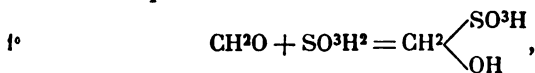
Thionine. — Sous l'action de CH^2O et de SO^3NaH , le violet Lauth se transforme en un bleu méthylène sulfoné, qui teint bien la laine et la soie, en bain acide. Ce bleu résiste bien à la lumière.

Safranine. — La phénosafranine donne naissance à un colorant, qui teint la laine sur bain acide en une nuance très vive, rappelant les rhodamines à ton bleuâtre. Ce colorant est malheureusement d'une fugacité très grande à la lumière.

Nitranilines. — Les nitranilines ne sont pas des colorants proprement dits, mais de simples chromogènes. Avec CH^2O et SO^3NaH , elles se transforment en colorants jaunes acides, très vifs et très francs sur laine.

Le grand défaut de tous ces colorants est de se décomposer, avec départ d'acide sulfureux, quand on les traite longuement à l'ébullition par un acide minéral. Le groupe SO^3H n'est donc pas fixé directement au noyau benzénique, mais par l'intermédiaire de l'aminogène.

L'acide sulfureux dosé correspond à 1 molécule par AzH^2 . La réaction se représentera ainsi :



Cette formule est parallèle à celle de l'exochlorméthylèneaniline.

Enfin, comme on pouvait s'y attendre, le mélange de CH^2O et SO^3NaH est sans action sur les colorants dont les aminogènes sont alcoylés, ainsi que sur les corps imidés.

N° 82. — Nouveau colorant bleu, solide aux alcalis, de constitution spéciale; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Quand le noyau benzénique non aminé de la leucobase d'un vert malachite est sulfoné en *ortho* par rapport au carbone méthanique, le colorant obtenu par l'oxydation de cette leucobase témoigne d'une résistance particulière à l'action décolorante des alcalis.

Ce fait résulte des observations successives de M. Suais et de M. Sandmeyer. Le premier, en condensant l'acide m.-sulfanilique

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 142.

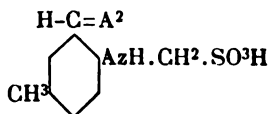
sur un benzhydrol, et en remplaçant le groupe AzH^2 par un atome d'hydrogène, a préparé la leucobase d'un vert malachite orthosulfoné, qui, par oxydation, se transforme en une matière colorante « solide aux alcalis ». Le second est arrivé au même résultat par l'action de l'aldéhyde benzoïque orthosulfonée sur les amines tertiaires.

J'ai obtenu un colorant de la même classe, en partant du tétraméthyltriaminodiphényltolylméthane, préparé d'après la méthode de M. E. Noelting, en condensant le benzhydrol sur la p.-toluidine, en présence de HCl .

Dans ce corps l'aminogène se trouve en ortho vis-à-vis du carbone central.

J'ai transformé cet AzH^2 en $\text{AzH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H}$, au moyen de la méthode décrite dans la note précédente.

En posant $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2 = \text{A}$, la leucobase sera :



On l'oxyde avec PbO^2 en milieu acétique. Le plomb est précipité par SO^4Na^2 , et la liqueur filtrée traitée à chaud par CO^3Ba . La solution du colorant ainsi obtenue est d'un beau bleu, que les alcalis ne décolorent pas. En présence de bisulfate de soufre, elle teint la soie en bleu et la laine en bleu verdâtre.

Ce nouveau colorant renferme un groupe SO^3H en ortho par rapport au carbone central; mais, au lieu d'être relié directement au noyau benzénique, cet SO^3H est uni à ce noyau par l'intermédiaire du groupe $\text{AzH} \cdot \text{CH}^2$.

La propriété caractéristique des colorants orthosulfonés, d'être « solides aux alcalis », n'en subsiste pas moins, et la règle établie par MM. Suais et Sandmeyer est non seulement vérifiée, mais encore élargie.

N° 83. — Rhodinol et citronnellol, par M. L. BOUVEAULT.

Citronnellol $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$. — Le *citronnellol* est l'alcool primaire correspondant au *citronnellal*, ou *aldéhyde citronnellique*, aldéhyde non saturée $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, qui a été découverte par F. D. Dodge dans l'essence de citronnelle (andropogon nardus) (*Am. chem. Journ.*, 1899, p. 456; *D. ch. G.*, t. 23, p. 175, Ref.). Ce savant caractérisa parfaitement la nature aldéhydique du citronnellal et, par hydrogène-

nation, prépara le citronnellol. Cette même aldéhyde citronnellique fut ensuite trouvée par M. Semmler dans l'essence de mélisse allemande (*D. ch. G.*, t. 24, p. 209; *Bull.*, t. 6, p. 591), par M. Kremers dans l'essence d'eucalyptus maculata, variété citriodora (*Am. chem. Journ.*, t. 14, p. 203; *D. ch. G.*, t. 25, p. 614, Ref.). Son étude fut reprise simultanément par MM. Tiemann et Schmidt (*D. ch. G.*, t. 29, p. 904; *Bull.*, t. 16, p. 1886) et par MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. 112, p. 295), qui reconnurent les uns et les autres qu'elle fournit à l'oxydation profonde de la diméthylcétone et de l'acide 5-méthyladipique. Quand au citronnellol dont les produits d'oxydation sont naturellement les mêmes, il fut soumis à une étude détaillée de la part de MM. Tiemann et Schmidt. C'est un liquide bouillant à 117-118° sous 17 mm.; sa densité à 17°,5 est 0,8565, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +0^{\circ}20'$.

Rhodinol $C^{10}H^{18}O$. — Le rhodinol a été découvert par MM. Barbier et Bouveault à la fois dans l'essence de pélargonium et dans l'essence de roses (*C. R.*, t. 122, p. 259), où il se trouve mélangé au géraniol ou lémonol $C^{10}H^{18}O$, en des proportions peu différentes pour les deux essences. Ce mélange, qui fut considéré par les premiers expérimentateurs comme un alcool unique, fut obtenu pour la première fois, à partir de l'essence de roses, par Eckart (*D. ch. G.*, t. 24, p. 4206; *Bull.*, t. 8, p. 174), qui lui donna précisément le nom de rhodinol. Peu de temps après, MM. P. Monnet et Barbier (*C. R.*, t. 117, p. 1092) ont préparé le même mélange à l'aide de l'essence de pélargonium et en proclamèrent l'identité avec le rhodinol d'Eckart, ce qui était exact. Ensuite, certains expérimentateurs crurent nécessaire de lui donner un nom variant avec son origine : d'où les désignations de *roséol* pour le produit extrait de l'essence de roses, de *pélargéol* et de *rénniol* pour celui extrait de l'essence de pélargonium de la Réunion. Le géraniol ou lémonol étant un alcool connu depuis longtemps, existant dans une foule d'essences et très facile à caractériser, on reconnut rapidement sa présence dans les deux rhodinols d'Eckart et de Monnet et Barbier, mais les savants qui firent cette constatation eurent le tort d'en conclure qu'il y existait seul. M. Barbier et moi, au contraire, avions dès l'origine, par l'examen de ses produits d'oxydation, reconnu qu'il existait dans le rhodinol brut un alcool différent du géraniol; c'est vers l'obtention de ce corps que nous avons orienté tous nos efforts. Nous n'avons même pas hésité pour y arriver à détruire tout le géraniol qui l'accompagnait, parce que nous considérions, et à juste titre, que cet alcool nouveau, qui possède très purement l'odeur de la rose, est la substance carac.

téristique à la fois de l'essence de roses et de l'essence de pélargonium; ce que nous avons mis en évidence en donnant à ce corps une fois purifié le nom de *rhodinol*, conservant pour la partie le nom d'abord donné par Eckart au tout. Cette désignation est parfaitement légitime, car elle ne peut créer aucune ambiguïté, le produit d'Eckart n'existant pas comme espèce chimique.

On se demande comment on a pu nous dénier le droit de donner un nom à un corps nouveau découvert par nous et dont nous avons établi la constitution (*C. R.*, t. 122, p. 673), comment on a pu faire disparaître le nom de rhodinol de la terminologie chimique. On y est arrivé en prétendant que le rhodinol ne constitue pas une espèce chimique nouvelle, mais simplement la modification gauche du citronnellol (Tiemann et Schmidt, *D. ch. G.*, t. 29, p. 923; *Bull.*, t. 16, p. 1889).

Comparaison des deux alcools. — Le *rhodinol* est un liquide incolore, bouillant à 110° sous 10 mm., $d_0 = 0,874$; son pouvoir rotatoire à gauche semble varier suivant les échantillons de — 2° à — 4°, ce qui tient à ce qu'il est partiellement racémisé, ce dont je donnerai la preuve directe. Si l'on compare ses propriétés physiques à celles du citronnellol, on voit qu'elles leur sont à peu près identiques. Enfin, l'oxydation profonde du rhodinol, de même que celle du citronnellol, fournit de la diméthylcétone et de l'acide β -méthyladipique.

Jusqu'ici nous n'avons pas rencontré dans l'histoire des deux alcools de faits qui indiquent une différence de constitution entre eux et qui permettent de rejeter l'hypothèse de M. Tiemann. En revanche, la différence entre les aldéhydes est absolue au point de vue chimique. Nous avons trouvé, M. Barbier et moi (*C. R.*, t. 122, p. 737) que le rhodinol est une aldéhyde très instable qui, avec le temps, se transforme spontanément en menthone. Cette isomérisation est immédiate et totale quand on traite son oxime par l'anhydride acétique : on n'obtient que de l'acétate de menthonoxime.

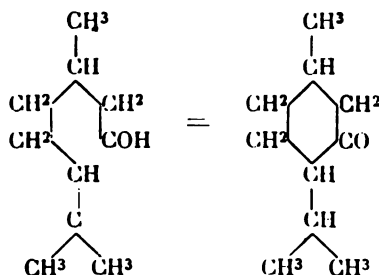
Le citronnellal est une aldéhyde assez altérable, mais non pas spontanément : quand on traite son oxime par l'anhydride acétique on obtient simplement le nitrile correspondant. Elle est également capable de donner naissance à une combinaison cyclique : elle s'isomérisé au contact de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium en donnant un alcool non saturé cyclique, l'isopulégol.

MM. Tiemann et Schmidt ont révoqué en doute nos expériences sur le rhodinol et nié son isomérisation en menthone; je répondrai sur ce point dans le mémoire suivant; ils reconnaissent cependant que le rhodinol, qu'ils appellent citronnellal gauche, est beau-

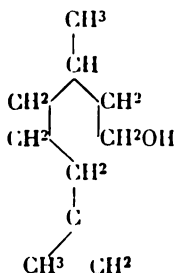
coup plus altérable que le droit. Comment deux inverses optiques seraient-ils doués de stabilités différentes? Les expériences de MM. Tiemann et Schmidt sur le rhodinal ont toutes été négatives; ils n'ont pu obtenir à l'état de pureté, ni lui, ni aucun de ses dérivés cristallisés; ils ont cependant continué à l'appeler le citronnellal gauche et j'ai constaté avec regret que leur conviction avait entraîné celle des chimistes allemands et que leur opinion était seule admise, même dans certains livres français.

Je n'ai pas voulu laisser perpétuer une erreur d'autant plus fâcheuse qu'elle s'appuie sur la grande autorité scientifique de M. Tiemann. Je me suis donc décidé à exposer les quelques expériences que j'ai faites à nouveau sur ce sujet et qui toutes ont été motivées par les objections et les expériences contraires de MM. Tiemann et Schmidt, que je discuterai avec tout le respect dû à la mémoire de l'homme considérable qu'était M. Tiemann.

Il n'y a aucune raison de mettre en doute la formule de constitution que M. Barbier et moi avons donnée au rhodinol et qui est précisément celle que MM. Tiemann et Schmidt donnent au citronnellol, avec lequel ils le confondent. Cette constitution s'accorde parfaitement avec l'isomérisation du rhodinol en menthone.



Quant au citronnellol, nous le représentons par la formule suivante :

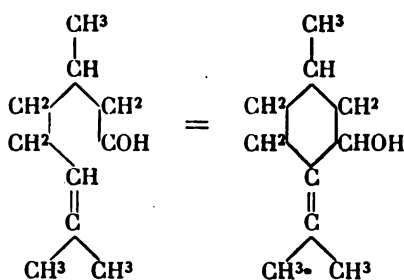


qui a été proposée par MM. Barbier et Leser (*C. R.*, t. 124, p. 1208)

et qui est la conséquence obligée de la non-identité établie par M. Barbier et moi du rhodinol et du citronnellol et surtout de la transformation réalisée par MM. Tiemann et Schmidt du citronnellal en isopulégol.

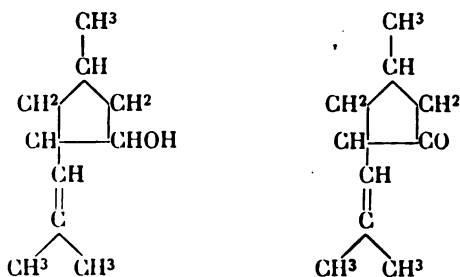
Cette formule est confirmée de la manière la plus complète par un récent travail de MM. C. Harries et G. Røder (*D. ch. G.*, t. 32, p. 3557) sur l'isomérisie de la pulégone et de l'isopulégone; d'ailleurs ces auteurs n'ont pas hésité à en conclure pour le citronnellal la formule ci-dessus (p. 3363).

D'après la formule donnée par MM. Tiemann et Schmidt au citronnellal, cette aldéhyde devait, par un mécanisme d'aldolisation, se transformer en pulégol, alcool de la pulégone.



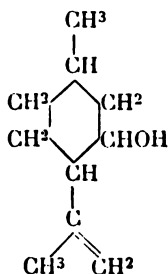
Or, ils obtinrent non pas le pulégol, mais un alcool isomère, conduisant par oxydation à un acétone isomère de la pulégone, mais transformable en pulégone par les alcalis étendus.

MM. Tiemann et Schmidt tentèrent d'expliquer cette contradiction en admettant que l'isopulégol et l'isopulégone étaient des corps à chaîne pentagonale :

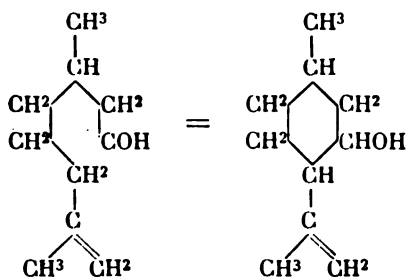


Cette dernière devait être, par les alcalis, ramenée au type hexagonal et transformée en pulégone. MM. Harries et Røder ont montré d'une manière évidente que l'isomérisation du citronnella

donne naissance non pas à un, mais à deux alcools stéréoisomères de constitution



présentant la stéréo-isomérisie hexaméthylénique cis-trans. La formation de ces deux alcools à partir du citronnellal s'explique alors tout à fait aisément :



A ces deux alcools correspondent deux isopulégones dont la transformation en pulégone s'explique alors tout naturellement par un simple mécanisme d'hydratation et de déshydratation.

On voit quelles différences absolues existent entre le rhodinal, qui s'isomérisie en menthone, et le citronnellal, qui fournit l'isopulégol, différences qui s'expliquent d'une manière parfaite par les formules de constitution différentes que nous leur donnons. La différence est non moins certaine, quoique moins visible, entre les deux alcools dont elles dérivent et auxquelles des formules parallèles doivent être attribuées. Je pense donc que l'on n'hésitera plus à reconnaître au rhodinol et au citronnellol l'individualité à laquelle a droit chacun d'eux.

N° 84. — Sur la transformation du rhodinal en menthone; par M. L. BOUVEAULT.

Nous avons publié, M. Barbier et moi (*C. R.*, t. 122, p. 737) que le rhodinal, obtenu dans l'oxydation chromique du rhodinol

s'isomérise en partie spontanément. Nous avons préparé à l'aide de ce produit d'oxydation deux semicarbazones isomères : l'une fondant à 115-116°, très soluble dans les dissolvants neutres, indécomposable par les acides étendus et que nous avons donnée comme la semicarbazone du rhodinal ; l'autre fondant à 186°, très peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther et par suite très aisée à obtenir pure, qui est la semicarbazone de la menthone, isomère du rhodinal. Ce composé est aisément dédoublé en menthone par les acides étendus.

MM. Tiemann et Schmidt, qui ont répété nos expériences, les contredisent sur plusieurs points (*D. ch. G.*, t. 30, p. 33). Ils ont oxydé le rhodinol (pour eux citronnellal gauche) tant des roses que du pelargonium. Avec le premier, ils ont obtenu un produit volatil avec la vapeur d'eau, qui se combine au bisulfite, mais qu'ils n'ont pas autrement caractérisé.

Le produit de l'oxydation du rhodinol du pelargonium a été entraîné par la vapeur d'eau et la portion volatile agitée avec le bisulfite de sodium. Le produit qui s'est combiné au bisulfite fournit une semicarbazone dont le point de fusion s'est élevé par des cristallisations répétées à 96°. Ce composé n'a pas été analysé, son pouvoir rotatoire n'a pas été examiné : mais de ce que la semicarbazone du citronnellal fond à 82° et lui à 96°, les auteurs en ont conclu qu'il constituait la semicarbazone du citronnellal racémique (on sait en effet que le rhodinol du pelargonium est partiellement racémisé). Quant à la portion volatile sans action sur le bisulfite, elle fournit une semicarbazone fusible à 186°. MM. Tiemann et Schmidt sont bien d'accord avec nous sur ce point, mais non pas sur les conséquences à en tirer. Pour eux le citronnellal naissant s'isomérise au contact de la liqueur acide en isopulégol, lequel est aussitôt oxydé par le bichromate en isopulégone. Or, la semicarbazone de l'isopulégone active fond à 173° ; MM. Tiemann et Schmidt en concluent que le produit fondant à 186° constitue la semicarbazone de l'isopulégone racémique. L'isopulégone ayant pour formule $C^{10}H^{16}O$ et la menthone $C^{10}H^{18}O$; j'ai soumis à l'analyse la semicarbazone fondant à 186° :

	Trouvé.	Semicarbazone de la menthone $C^{10}H^{18}Az^3O$.	Semicarbazone de l'isopulégone $C^{10}H^{16}Az^3O$.
C.....	62.67	62.52	63.16
H.....	10.21	9.95	9.09

La solution de cette semicarbazone dans l'alcool à 93° donne dans un tube de deux décimètres une rotation de 20 minutes à

droite. Comme ce composé est peu soluble dans l'alcool froid (5 0/0 au plus). Cette rotation de 20' représente un pouvoir rotatoire assez considérable. Il faut donc renoncer à voir dans ce produit la semicarbazone de l'isopulégone racémique.

Quant à l'acétone même qui fournit cette semicarbazone, j'en ai analysé un échantillon provenant de l'action de l'anhydride acétique sur l'oxime du rhodinal. Nous avons avancé, M. Barbier et moi, que cette oxime est intégralement isomérisée et que l'on obtient exclusivement l'acétate de l'oxime de la menthone. L'acétone régénérée de cet acétate d'oxime bout à 87° sous 10 mm.

	Trouvé.	Pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.	Pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C.....	77.89	77.92	78.95
H.....	11.80	11.68	10.53

J'ajouterai qu'elle est, comme la menthone, saturée; elle ne réduit le permanganate alcalin qu'au bout de plusieurs minutes. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -10^\circ$ est plus faible que celui de la menthone du menthol et en sens inverse. J'ai constaté que, au même thermomètre, il y avait une différence d'un degré entre les points de fusion des semicarbazones de notre acétone et de la menthone du menthol (186 et 187°). On voit donc qu'il ne reste rien des objections qu'ont faites à nos expériences MM. Tiemann et Schmidt, au sujet de l'isomérisation du rhodinal en menthone.

Si je me suis trouvé en désaccord avec ces deux auteurs sur divers points importants; j'ai trouvé en revanche dans leurs travaux l'explication d'un phénomène qui m'a longtemps embarrassé.

Remarquant que le rhodinol du pelargonium avait un pouvoir rotatoire plus faible que celui des roses, ils en ont conclu que le rhodinol du pelargonium est en partie racémisé. Cette conclusion est exacte et explique les résultats de l'oxydation chromique du rhodinol que nous avons publiés M. Barbier et moi (*C. R.*, t. 122, p. 673).

L'oxydation profonde par le mélange chromique nous a fourni un acide β -méthyladipique qui, brut, fondait à 84-85°. Cet acide, soumis à un grand nombre de cristallisations dans un mélange de chloroforme et de pétrole nous a donné une certaine quantité d'un acide isomère qui fondait à 95°, que nous avons d'abord cru être l'acide α -méthyladipique, mais que nous avons ensuite reconnu comme chimiquement identique à l'acide β -méthyladipique. Ce composé était l'acide β -méthyladipique racémique qui était mélangé à un isomère actif gauche, parce qu'il provenait de l'oxydation d'un alcool partiellement racémisé. MM. Tiemann et Schmidt ont préparé

cet acide racémique par le mélange équimoléculaire des deux acides actifs; ils ont trouvé qu'il fondait à 93° et était moins soluble dans les différents dissolvants que les acides actifs; ce qui confirme et explique à la fois les résultats de nos expériences.

(Travail fait au laboratoire de l'Institut chimique de Nancy.)

N° 85. — Recherches sur les migrations et les métamorphoses des composés terpéniques dans la menthe poivrée; par M. Eugène CHARABOT.

Tout récemment, j'ai publié les résultats de mes recherches sur la genèse des composés terpéniques appartenant au groupe du linalol (1). Les conclusions principales qui s'en dégagent sont les suivantes :

Les éthers du linalol prennent naissance dans les parties vertes des plantes pendant leur développement. Ils se forment par action directe des acides sur le linalol dont une proportion plus ou moins grande se déshydrate, ces phénomènes d'éthérification et de déshydratation étant des conséquences de la chlorovaporisation.

Je me propose maintenant d'exposer le résultat de mes observations étendues au cas d'une huile essentielle, celle de menthe poivrée, renfermant, en même temps qu'un alcool terpénique (partie à l'état libre, partie à l'état d'éther), la cétone correspondante.

J'ai montré, il y a deux ans (2) que l'essence de menthe indigène renferme environ 10 0/0 d'éthers (acétate et valérianate de menthyle), 45 0/0 de menthol (tant à l'état libre qu'à l'état combiné), et 9 0/0 de menthone. Il n'est pas sans intérêt de remarquer, dès à présent, que le menthène $C^{10}H^{18}$ est si peu abondant dans l'essence de menthe que sa présence n'a pu être démontrée avec certitude; cette constatation mérite d'être rapprochée du fait que le menthol se déshydrate assez difficilement.

Le travail que je me propose de développer aujourd'hui a porté sur quatre essences extraites aux divers stades du développement de la plante (3).

I. — Un premier produit provient de plantes ne dépassant guère 50 cm de hauteur. Les pousses florales étaient formées au moment où la coupe a été effectuée, mais les boutons n'avaient pas encore

(1) CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21 et 23; *C. R.*, t. 129 et 130.

(2) CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 117.

(3) Je dois ces produits à l'obligeance de M. Jeancard, à qui j'adresse mes meilleurs remerciements.

fait leur apparition. En distillant 33 kilogr. de semblables plantes, vers le milieu du mois de juillet, on a obtenu 50 gr. d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0.1515 0/0.

II. — On a coupé ensuite 128 kilogr. de menthe poivrée au moment où les boutons commençaient à se former et l'on a séparé les inflorescences d'avec les autres parties de la plante. On a obtenu ainsi :

a) 117 kilogr. de tiges ne portant plus que des feuilles, qui ont donné 135 gr. d'huile essentielle, soit un rendement de 0.1239 0/0;

b) 11 kilogr. de grappes florables qui ont fourni 48 gr. d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0.2829 0/0.

On voit que la plante entière aurait donné 0.1430 0/0 comme rendement en essence.

III. — Le 7 août une troisième coupe a été effectuée ; les plantes étaient alors en fleurs et avaient atteint leur développement normal (60-80 cm. de hauteur). Dans l'intervalle, un grand nombre de pieds avaient subi, par suite d'une piqûre d'insecte, la modification que j'ai signalée il y a deux ans.

Pour écarter toute cause accidentelle de métamorphose des composés terpéniques, les tiges dites « basiliquées » ont été rigoureusement écartées. Le rendement en essence s'est élevé à 0.1960 0/0.

On remarquera que les rendements paraissent augmenter pendant la maturation, les grappes florales étant plus riches en huile essentielle, relativement à leur poids, que la tige et les feuilles.

Les constantes physiques des produits étudiés étaient les suivantes :

	Ess. extraite avant la formation des boutons.	Essences extraites après la formation des boutons.		Ess extraite de plantes en fleurs.
		a) Feuilles.	b) Inflo- rescences.	
Densité à 18°	0,9025	0,9016	0,9081	0,9200
Pouvoir rotatoire à 18°	—24°10'	—26°	—20°15'	—2°37'
Pouvoir rot. spéc. [α] _D	—26,78	—28,83	—22,29	—2,84

On voit que la densité de l'essence augmente et que le pouvoir rotatoire diminue considérablement pendant la végétation. En outre, l'essence extraite des feuilles possède une densité plus faible et un pouvoir rotatoire plus élevé que l'essence retirée des inflorescences.

Ethers du menthol.

Le dosage des éthers du menthol, effectué comme lorsqu'il s'agit d'éthers du linalol, a conduit aux résultats suivants :

I. — Essence extraite avant la formation des boutons.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} , 109	3 ^{gr} , 012	"
Potasse demi-normale consommée...	1 ^{cc} , 1	1 ^{cc} , 2	"
Coefficient de saponification	9,9	11,1	"
Éther (calc. en acétate de menthyle) 0/0.	3.5	3.9	3.7
Menthol combiné 0/0.....	"	"	2.9

*II. — Essences extraites de plantes portant des boutons.**a) Plantes débarrassées des inflorescences.*

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} , 537	2 ^{gr} , 856	"
Potasse demi-normale consommée...	2 ^{cc} , 6	3 ^{cc} , 0	"
Coefficient de saponification	28,7	29,3	"
Éther (calc. en acétate de menthyle) 0/0.	10.2	10.4	10.3
Menthol combiné 0/0.....	"	"	8.1

b) Inflorescences seules.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} , 102	2 ^{gr} , 932	"
Potasse demi-normale consommée...	2 ^{cc} , 3	2 ^{cc} , 25	"
Coefficient de saponification	20,8	21,5	"
Éther (calc. en acétate de menthyle) 0/0.	7.4	7.6	7.5
Menthol combiné 0/0.....	"	"	5.9

Il est facile de calculer quelle eut été la teneur en éther de l'essence obtenue en distillant la plante entière :

$$\frac{135 \times 10.3 + 48 \times 7.5}{183} = 9.6 \text{ d'éther,}$$

ce qui correspond à 7.6 0/0 de menthol combiné.

III. — Essence extraite de plantes fleuries et complètement développées.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	1 ^{gr} , 927	2 ^{gr} , 980	"
Potasse demi-normale consommée...	2 ^{cc} , 1	3 ^{cc} , 2	"
Coefficient de saponification	30,5	30,1	"
Éther (calc. en acétate de menthyle) 0/0.	10.8	10.5	10.7
Menthol combiné 0/0.....	"	"	8.4

D'après ces résultats, l'essence de menthe s'enrichit en éthers

du menthol au cours de la végétation. Mais cette augmentation de la proportion d'éthers ne se produit que dans la feuille; aussitôt que les grappes florales sont formées, une partie de l'huile essentielle y émigre et la proportion de menthol combiné diminue dans cette partie du végétal.

De sorte que l'enrichissement en éther de l'ensemble des huiles essentielles contenues dans les diverses parties de la menthe poivrée, très rapide pendant les premières phases de la végétation, devient de plus en plus lent, au fur et à mesure que la floraison approche.

En résumé, j'arrive à une conclusion analogue à celle de mes études antérieures, à savoir : *l'éthérification du menthol s'effectue dans les parties vertes de la plante.*

Menthol libre et menthol total.

Le dosage du menthol par éthérification et saponification ultérieure donne des résultats rigoureux. Voici les nombres que j'ai obtenus :

I. — Essence extraite avant la formation des boutons.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	3 ^{gr} , 100	4 ^{gr} , 244	"
Potasse demi-normale consommée...	16 ^{cc} , 65	23 ^{cc} , 1	"
Coefficient de sap. du prod. acétylé...	150,4	152,4	151,4
Teneur en éther du produit acétylé 0/0.	"	"	53.5
Menthol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	44.3
Menthol total 0/0.....	"	"	47.2

II. — Essences extraites de plantes portant des boutons.

a) Plantes débarrassées des inflorescences.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} , 588	3 ^{gr} , 313	"
Potasse demi-normale consommée...	15 ^{cc} , 05	19 ^{cc} , 15	"
Coefficient de sap. du prod. acétylé...	162,8	161,9	162,4
Teneur en éther du produit acétylé 0/0.	"	"	57.4
Menthol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	42.2
Menthol total 0/0.....	"	"	50.3

b) Inflorescences seules.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	3 ^{gr} , 504	3 ^{gr} , 152	"
Potasse demi-normale consommée...	14 ^{cc} , 9	13 ^{cc} , 7	"
Coefficient de sap. du prod. acétylé...	119,0	121,7	120,3
Teneur en éther du produit acétylé 0/0.	"	"	42.1
Menthol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	29.9
Menthol total 0/0.....	"	"	35.8

Si l'on avait distillé la plante entière, on aurait obtenu une essence renfermant 39 0/0 de menthol libre et 46.6 0/0 de menthol total.

III. — *Essence extraite de plantes fleuries
et complètement développées.*

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{er} , 158	2 ^{er} , 503	"
Potasse demi-normale consommée...	10 ^{cc} , 45	12 ^{cc} , 25	"
Coefficient de sap. du prod. acétylé...	135,6	137,0	136,3
Teneur en éther du produit acétylé 0/0.	"	"	48.2
Menthol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	32.1
Menthol total 0/0	"	"	40.5

On voit que, pendant la végétation, la proportion de menthol libre diminue d'une façon suffisamment sensible pour que, malgré l'augmentation de la proportion de menthol combiné, la quantité totale de menthol devienne de plus en plus faible.

Lorsque l'huile essentielle abandonne la feuille pour se localiser dans la fleur, on y voit diminuer, non seulement la proportion du menthol libre, mais encore celle du menthol à l'état d'éther. L'appauvrissement d'une essence de menthe en menthol est un phénomène connexe du développement des inflorescences. Je me bornerai, pour le moment, à noter ce fait pour y revenir lorsque j'aurai montré dans quel sens varie, pendant la végétation, la richesse de l'essence en menthone.

Menthone.

Pour doser la menthone, j'ai employé la méthode qui consiste à transformer cette cétone en menthol par hydrogénation (au moyen du sodium et de l'alcool), et à déterminer ensuite la proportion de menthol contenu dans le nouveau produit. L'excès du nombre ainsi trouvé, sur celui fourni par le dosage de l'alcool total dans le produit primitif, représente la quantité de menthol obtenue par hydrogénation de la menthone.

Si l'on opère l'hydrogénation en employant la quantité de sodium correspondant à la quantité d'alcool mise en jeu, on est conduit à des résultats un peu faibles. Le mode opératoire suivant m'a paru très satisfaisant :

On dissout 7-8 cc. d'essence dans 40 cc. d'alcool, puis on ajoute, par petites portions, 5 grammes de sodium. Lorsque le métal est entièrement dissous, on verse le produit dans un peu d'eau, on dé-

cante l'huile qui surnage, on la lave jusqu'à réaction neutre et on y dose le menthol par la méthode connue.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

I. — *Essence extraite avant la formation des boutons.*

	1 ^{re} hydrogénat.	2 ^e hydrogénat.	Moyenne.
Poids d'ess. hydrogénée et acétylée ..	2 ^{gr} , 113	2 ^{gr} , 005	"
Potasse demi-normale consommée...	12 ^{cc} , 7	12 ^{cc} , 25	"
Coefficient de saponification	168,1	171,5	169,8
Coeff. de sap. corr. à la menthone 0/0.	"	"	18.4
Menthone dans l'essence prim. 0/0...	"	"	5.2

II. — *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a) Plantes débarrassées des inflorescences.

	1 ^{re} hydrogénation.		2 ^e hydrogénéation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	3 ^{gr} , 006	1 ^{gr} , 930	2 ^{gr} , 205.	"
Potasse demi-normale consommée.....	19 ^{cc} , 15	11 ^{cc} , 5	14 ^{cc} , 0	"
Coefficient de saponification.	178,4	177,0	177,7	177,7
Coeff. de sap. correspondant à la menthone 0/0.....	"	"	"	15.2
Menthone dans l'ess. prim..	"	"	"	4.2

b) Inflorescences seules.

	1 ^{re} hydrogénéat.	2 ^e hydrogénéat.	Moyenne.
Poids d'ess. hydrogénée et acétylée ..	0 ^{gr} , 877	3 ^{gr} , 200	"
Potasse demi-normale consommée ...	5 ^{cc} , 6	20 ^{cc} , 3	"
Coefficient de saponification	178,7	177,8	178,3
Coeff. de sap. corresp. à la menthone 0/0	"	"	58.0
Menthone dans l'essence primitive 0/0	"	"	16.7

L'essence qu'on aurait obtenue, en distillant en même temps l'herbe et les inflorescences, contiendrait, d'après les résultats ci-dessus, 7,5 0/0 de menthone,

III. — *Essence extraite de plantes fleuries et complètement développées.*

	1 ^{re} hydrogénéat.	2 ^e hydrogénéat.	Moyenne.
Poids d'ess. hydrogénée et acétylée ..	1 ^{gr} , 122	2 ^{gr} , 015	"
Potasse demi-normale consommée...	6 ^{cc} , 85	12 ^{cc} , 45	"
Coefficient de saponification.....	171,0	173,4	172,2
Coeff. de sap. corresp. à la menthone 0/0	"	"	36.0
Menthone dans l'essence primitive 0/0.	"	"	10.2

Ainsi, aussitôt que les grappes florales se dessinent, la menthone fait son apparition. *Cette cétone devient de plus en plus abondante, au fur et à mesure que la plante se développe et fleurit.* Tandis qu'on n'en trouve guère que 5.2 0/0 avant la formation des boutons, sa proportion atteint 7.5 0/0 lorsque ceux-ci apparaissent et 10.2 0/0, à l'époque de la floraison.

En outre, *l'huile essentielle extraite des plantes privées, autant que possible, de leurs grappes florales, ne renferme que de faibles quantités de menthone; au contraire, l'essence retirée des inflorescences, même à la première phase de leur développement, en contient une quantité notable.*

Conclusions. — Les résultats que je viens d'énumérer vont me permettre de formuler des conclusions relatives au mécanisme suivant lequel les composés terpéniques se modifient dans la menthe poivrée. Il importe, pour cela, d'envisager ces résultats dans leur ensemble.

Au début de la végétation de la menthe, l'essence est riche en menthol, mais une faible proportion de cet alcool se trouve à l'état combiné, la menthone n'y existe encore qu'en minime quantité. Puis, au fur et à mesure que les parties vertes se développent, la proportion d'alcool combiné augmente, comme je l'ai déjà constaté pour les essences de bergamote et de lavande et comme je l'indiquerai prochainement pour d'autres cas encore. Cet enrichissement de l'essence en éther n'a lieu, en réalité, que dans les feuilles; c'est le contraire qui se produit lorsque l'huile essentielle, accomplissant son évolution, émigre vers les sommités fleuries. Toutefois, le résultat se traduit finalement, dans l'ensemble de l'essence contenue dans le végétal, par une augmentation de la teneur totale en éther, à cause du développement relativement considérable que prennent les parties vertes.

La proportion de menthone, très faible au début de la formation des grappes florales, augmente constamment pendant le développement de celles-ci, en même temps que diminue la richesse en menthol total; la somme de ces deux constituants reste sensiblement constante. Ainsi, l'essence extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renferme qu'une faible quantité de menthone, mais elle est très riche en menthol libre et en éther. Au contraire, l'essence préparée au moyen des grappes florales, mêmes jeunes, contient une proportion notable de menthone et des quantités relativement faibles de menthol libre et d'éther.

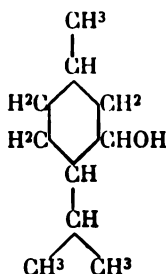
En un mot, la formation des éthers du menthol a pour siège les parties vertes de la plante, tandis que la menthone prend naissance

E. CHARABOT.

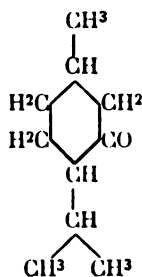
plus particulièrement dans la fleur. Ce dernier point se trouve d'ailleurs corroboré par le fait que, si la *mentha piperita* est modifiée par une piqure d'insecte, de façon à subir une sorte de castration, phénomène que j'ai signalé il y a quelque deux ans, on voit disparaître, en même temps que les fleurs, la majeure partie de la menthone (1).

A la suite de ces observations, le mécanisme des transformations qui se produisent chez la plante apparaît nettement :

Le menthol,



ayant pris naissance au début de la végétation, s'éthérifie partiellement dans les feuilles, l'éthérification se manifestant comme une conséquence du phénomène de chlorovaporisation. Ensuite, lorsque les sommités portant des boutons, et plus tard des fleurs, se forment, une certaine quantité d'essence s'y accumule et le menthol, tant à l'état libre qu'à l'état combiné, s'y convertit en menthone,



par oxydation. Ces conclusions concordent parfaitement avec les récentes et fort intéressantes observations de M. Curtel (2), à savoir : au fur et à mesure du développement de la fleur, les fonc-

(1) J'avais trouvé, dans une essence extraite de semblables plantes, seulement 3 0/0 de menthone.

(2) CURTEL, *Thèse de la Faculté des sciences*, Paris, 1899; *Ann. des sciences naturelles (Bot.)*, t. 6, p. 221.

tions de la feuille disparaissent en elle, l'assimilation s'affaiblit ou s'annule, la transpiration devient moindre, les réactions intérieures changent de nature, l'énergie des oxydations internes se manifeste.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 86. — Influence d'une végétation active sur la formation de la thuyone et du thuyol; par M. Eugène CHARABOT.

Il résulte de mes récentes communications (1) que les métamorphoses des composés terpéniques s'effectuent, dans la plante, en deux phases bien distinctes correspondant aux deux phases principales de la végétation :

La première est celle de l'élaboration des alcools terpéniques et de leur transformation, par élimination des éléments de l'eau, soit en éthers composés, soit à la fois — lorsqu'il s'agit d'alcools se déshydratant facilement — en éthers et en terpènes. Ces transformations, comme je l'ai montré précédemment, ont pour siège les organes pourvus de chlorophylle et correspondent à la période de développement des parties vertes, période d'assimilation active.

La deuxième phase coïncide avec la période de la vie de la plante pendant laquelle l'énergie respiratoire l'emporte sur le phénomène d'assimilation. La quantité d'oxygène fixée par les tissus est alors très sensible et, par oxydation, les alcools terpéniques primaires se transforment en aldéhydes, les alcools secondaires en cétones correspondantes.

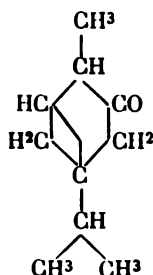
J'ai pensé que, si cette manière de voir est exacte et si ces conclusions sont générales, à une période active du développement des parties vertes doit correspondre — dans les végétaux qui élaborent une nouvelle quantité d'huile essentielle au cours de ce phénomène — une augmentation de la proportion des composés alcooliques et des éthers.

Il s'agissait donc d'étudier une plante qui, après une longue période de végétation lente, se développât rapidement et élaborât, pendant ce prompt accroissement, une quantité notable d'huile essentielle. Cette condition était, en effet, nécessaire pour que la quantité de composés terpéniques formée fût plus abondante que la quantité de ces mêmes substances modifiée dans les organes doués d'une puissante énergie respiratoire. L'*Artemisia absinthium* L., comme je vais le montrer, se prête très bien à cette étude.

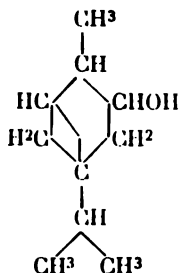
(1) E. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 1063; t. 23, p. 130, 183, 189.

M. Semmler a découvert dans l'essence d'absinthe une cétone de formule $C^{10}H^{16}O$ dont l'identité chimique avec la thuyone (tanacétone) (1), qui se trouve notamment dans les essences de tanaïsie (*Tanacetum vulgare* L.) et de thuya (*Thuya occidentalis* L.), fut d'abord contestée, puis établie d'une façon certaine, grâce à l'étude approfondie de ses dérivés. Plus récemment, les chimistes de MM. Schimmel et C^{ie} (2) ont repris l'étude de l'essence d'absinthe et montré que ce produit renferme : probablement des traces de pinène $C^{10}H^{16}$, un peu de phellandrène $C^{10}H^{16}$, de la thuyone (tanacétone) $C^{10}H^{16}O$, en proportion notable, les éthers acétique, valériannique et palmitique du thuyol, alcool correspondant à la thuyone (17,6 0/0 calculés en acétate), du thuyol, $C^{10}H^{18}O$, à l'état libre (10,3 0/0), enfin du cadinène, $C^{15}H^{24}$.

La thuyone (tanacétone) posséderait, d'après les récentes recherches de M. Semmler (3) la formule de constitution suivante :



Par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, elle donne naissance à l'alcool secondaire correspondant, le thuyol (alcool tanacétylique),



identique, d'ailleurs, avec l'alcool $C^{10}H^{18}O$ qui existe à l'état naturel dans l'essence d'*Artemisia absinthium* L.

(1) SEMMLER, *D. ch. G.*, t. 27, p. 895.

(2) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, avril 1897, p. 48.

(3) SEMMLER, *D. ch. G.*, t. 33, p. 275.

En résumé, l'essence d'absinthe renferme notamment : une cétone, l'alcool correspondant et des éthers de cet alcool. Les rendements en essence fournis par l'*Artemisia absinthium* L. augmentent très rapidement pendant la phase de végétation active; cette plante se prête donc parfaitement à la vérification annoncée plus haut.

Le 8 juin 1899, après une période pendant laquelle les plantes ne s'étaient développées que très lentement, j'ai fait préparer un échantillon d'huile essentielle; le rendement a été de 0,1429 0/0.

Environ un mois après, le 12 juillet, la végétation avait atteint son maximum d'activité; j'ai fait préparer alors, avec des plantes provenant du même champ, un nouvel échantillon d'essence; le rendement s'est élevé à 0,2450 0/0 (1).

Ainsi, pendant la période de végétation active, non seulement le poids de chaque plante a augmenté sensiblement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle a presque doublé.

Cette remarque faite, je vais aborder l'étude chimique des deux produits préparés dans les conditions que je viens de préciser.

Leurs densités à la température de 24° étaient :

Celle de l'essence extraite le 8 juin.....	0,9307
— — — le 12 juillet.....	0,9253

Ethers du thuyol.

Les éthers du thuyol ont été dosés par saponification. Ici, le titrage de l'excès de potasse, à la fin de l'opération, est assez pénible à cause de la coloration extrêmement intense des produits. Je suis arrivé, néanmoins, à des résultats exacts en ayant soin de les contrôler de la façon suivante : La teneur en éther étant déterminée d'une façon approximative par une première série de dosages, je recommençais l'opération. Après avoir saponifié des poids déterminés d'essence, je calculais — en supposant exactes

(1) Pour obtenir des différences sensibles entre les deux produits étudiés, je me suis adressé à des plantes cultivées dans les environs de Paris (Choisy-le-Roi), où la transition entre l'hiver et l'été est à la fois plus brusque et plus sensible que dans le Midi de la France, et où, en conséquence, à une période de végétation lente, pendant laquelle les principes immédiats se transforment en grande partie, succède brusquement une période de végétation extrêmement active. Les substances étudiées m'ont été offertes par M. Pillet, à qui je suis heureux d'adresser tous mes remerciements.

esteneurs en éthers trouvées dans la première série d'analyses — le nombre n de centimètres cubes de potasse demi-normale en excès, puis je versais $n - 0^{\text{cc}},5$ d'acide sulfurique demi-normal. Dans ces conditions, la potasse en excès n'était pas entièrement neutralisée; en laissant l'huile essentielle se rassembler — ce qui exigeait un temps assez long — je pouvais constater que la liqueur aqueuse était encore colorée en rouge par la phthaléine, je versais alors $0^{\text{cc}},1$ d'acide sulfurique, je laissais reposer à nouveau, et ainsi de suite jusqu'à neutralisation complète.

Voici les résultats que j'ai obtenus dans la deuxième série d'analyses :

Essence extraite le 8 juin.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} ,623	2 ^{gr} ,522	"
Potasse demi-normale consommée...	3 ^{cc} ,7	2 ^{cc} ,4	"
Coefficient de saponification.....	28,6	26,6	27,6
Éther (calculé en acétate) 0/0.....	"	"	9.7
Thuyol combiné 0/0.....	"	"	7.6

Essence extraite le 12 juillet.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} ,955	2 ^{gr} ,402	"
Potasse demi-normale consommée...	3 ^{cc} ,8	3 ^{cc} ,3	"
Coefficient de saponification.....	36,0	38,4	37,2
Éther (calculé en acétate) 0/0.....	"	"	13.1
Thuyol combiné 0/0.....	"	"	10.3

On voit que, pendant la période de végétation active, l'huile essentielle s'enrichit, d'une façon sensible, en éthers du thuyol.

Si l'on tient compte, en outre, de l'augmentation subie par la proportion d'essence contenue dans la plante, on arrive à cette conclusion que l'éthérification du thuyol s'est opérée assez rapidement pendant le développement de l'*Artemisia absinthium* L.

Remarquons encore, en passant, que l'huile essentielle d'absinthe récoltée dans le environs de Paris est moins riche en éthers que l'essence américaine, puisque cette dernière en renferme 17,6 0/0.

Thuyol et Thuyone.

Dosage du thuyol. — Le dosage du thuyol a été effectué par acétylation et saponification successives. Pour déterminer les pro-

portions d'éther contenues dans les produits acétylés j'ai dû observer les précautions indiquées plus haut. Je résume ci-dessous les résultats auxquels j'ai été conduit :

Essence extraite le 8 juin.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	3 ^{re} , 656	3 ^{re} , 227	"
Potasse demi-normale consommée...	7 ^{cc} , 85	6 ^{cc} , 7	"
Coeff. de sap. du prod. acétylé.....	60, 1	58, 1	59, 1
Teneur en éther du prod. acétylé 0/0.	"	"	20.7
Thuyol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	9.0
Thuyol total 0/0.....	"	"	16.6

Essence extraite le 12 juillet.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	4 ^{re} , 888	3 ^{re} , 701	"
Potasse demi-normale consommée...	12 ^{cc} , 0	9 ^{cc} , 3	"
Coeff. de sap. du prod. acétylé.....	68, 7	70, 3	69, 5
Teneur en éther du prod. acétylé 0/0.	"	"	24.3
Thuyol libre dans l'ess. prim. 0/0...	"	"	9.2
Thuyol total 0/0.....	"	"	19.5

Nous voyons déjà que la *proportion de thuyol libre reste sensiblement constante*, c'est-à-dire que la quantité de thuyol qui prend naissance au cours de la végétation compense à peu près exactement celle du thuyol qui se métamorphose.

Dosage de la thuyone. — Le dosage de la thuyone a été effectué comme lorsqu'il s'est agi de la menthone (voir le mémoire précédent), en ayant soin, cependant, d'employer des proportions d'alcool et de sodium quatre fois plus fortes. Ici, malgré les précautions prises, malgré la multiplicité des dosages, les résultats sont un peu incertains à cause de la coloration extrêmement intense du produit, coloration qui est communiquée à la portion aqueuse du liquide et qui rend difficilement perceptible le changement de teinte de l'indicateur. Toutefois, les différences observées avec les deux produits se trouvent être toujours dans le même sens, de sorte qu'il n'est permis de conclure, sinon sur les richesses absolues des essences analysées en thuyone, du moins sur leurs richesses relatives. D'ailleurs, les conclusions vont être corroborées par une autre étude.

Voici les résultats de l'analyse qui m'a paru présenter le plus de garantie :

	Essence extraite	
	le 8 juin.	le 12 juillet.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	2 ^{gr} ,045	2 ^{gr} ,185
Potasse demi-normale consommée.....	14 ^{cc} ,7	14 ^{cc} ,6
Coefficient de saponification.....	201,2	187,1
Coeff. de saponification corresp. à la thuyone.	142,1	117,6
Thuyone dans l'essence primitive 0/0.....	43.1	35.0

Donc, pendant la période de végétation active, le thuyol qui prend naissance se transforme bien en thuyone (1), mais cette transformation n'est que partielle, elle est en outre moins active que durant la période de végétation lente, de sorte que la proportion de thuyone, exprimée en centièmes de l'essence, a diminué.

Vérification des résultats des dosages du thuyol et de la thuyone. — Il importait de vérifier les résultats que je viens d'exposer en analysant, dans les deux cas, les fractions correspondant à la thuyone et au thuyol.

Les deux essences, soumises à la distillation fractionnée, après saponification des éthers, ont donné :

	Essence extraite le 8 juin.		Essence extraite le 12 juillet.	
	Poids.	Pouv. rot.	Poids.	Pouv. rot.
I. Fract. bouill. au-dessous de 200°.	19,1	"	18,7	"
II. Fraction 200-202°.....	25,5	+30° 32'	20,5	+29° 30'
III. — 202-208°.....	19,3	+29° 22'	20,4	+28° 19'
IV. — 208-215°.....	4,4	"	4,5	"
V. -- 215-250°.....	Huile bleue.		Huile bleue.	

J'ai analysé, en vue de la détermination des proportions de thuyone et de thuyol, les fractions 200-202°; 202-208° et 208-215°. Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Essence extraite le 8 juin.		Essence extraite le 12 juillet.	
	Thuyone.	Thuyol.	Thuyone.	Thuyol.
Fraction 200-202° 0/0.....	92.1	"	91.3	"
— 202-208° 0/0.....	75.1	14.0	73.7	17.2
— 208-215° 0/0.....	"	83.5	"	85.1

(1) Le calcul montre, en effet, que la proportion de thuyone, exprimée par rapport au poids de la plante, va en croissant d'une façon assez sensible.

Ces analyses montrent encore que le premier produit renferme moins de thuyol et plus de thuyone que le second.

Comparaison entre les pouvoirs rotatoires de la thuyone et du thuyol. — Je me suis proposé de rechercher si le pouvoir rotatoire de la thuyone se modifie au cours de la végétation et de comparer l'activité optique de cette cétone à celle du thuyol correspondant.

Pour cela, j'ai purifié la thuyone en passant par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite. Celle-ci s'obtient, comme on sait, en agitant un mélange de 2 vol. de thuyone, 2 vol. de solution concentrée de bisulfite de sodium et 3 vol. d'alcool à 95°; après quelques jours de repos, on refroidit le mélange, on essore le précipité formé et on le lave à l'éther; ainsi purifiée, la combinaison bisulfite est traitée par la soude et soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau.

Les thuyones extraites des deux essences étudiées possédaient les pouvoirs rotatoires $+40^{\circ} 40'$ et $+40^{\circ} 38'$.

Donc, le pouvoir rotatoire de la thuyone ne se modifie pas pendant la végétation.

J'ai isolé le thuyol des impuretés qui l'accompagnent au moyen de la méthode préconisée par M. Haller (1) pour l'extraction des alcools terpéniques et en passant par l'intermédiaire du thuyol sodé. Le pouvoir rotatoire du thuyol ainsi purifié est de $+53^{\circ}$.

On voit que cet alcool possède un pouvoir rotatoire plus élevé que la cétone correspondante, comme cela a lieu, d'ailleurs, pour le menthol.

Conclusions. — Je vais montrer que les résultats de cette étude concordent parfaitement avec les conclusions formulées dans mon précédent mémoire, au sujet de la formation de la menthone et des éthers du menthol.

Pendant la période considérée, période de végétation active, on a vu non seulement le poids de la plante augmenter considérablement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle atteindre une valeur presque double de sa valeur au premier stade. Une quantité notable de thuyol a pris naissance. La vive lumière, en même temps qu'elle a diminué notablement l'activité respiratoire, a augmenté l'énergie de la fonction assimilatoire. Les deux effets ont alors concordé pour que la résultante des deux fonctions fût en faveur de l'assimilation, et la quantité d'oxygène

(1) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. 108, p. 1308; t. 122, p. 935.

fixée par la plante est devenue insuffisante pour transformer en thuyone une quantité de thuyol aussi importante que durant la période de végétation lente. On constate alors, ce qui était à prévoir, que la proportion totale de thuyone exprimée par rapport au poids de la plante augmente, sa proportion dans l'essence diminuant pendant la période considérée. Au contraire, la proportion relative de thuyol augmente. Quant à l'éthérification, elle suit la marche normale.

En résumé, pendant la période de végétation active, du thuyol continue à prendre naissance en quantité notable. Ce thuyol se transforme partiellement en éthers, par un mécanisme sur lequel j'ai déjà insisté, et en thuyone par oxydation. Toutefois, la transformation du thuyol en thuyone s'est ralentie considérablement, puisque la proportion de cette cétone, exprimée par rapport à l'essence, diminue pendant la période considérée.

Ces observations, jointes à celles qui ont été exposées dans mon dernier mémoire, mettent en lumière la nature des réactions qui président aux variations subies par les huiles essentielles renfermant, en même temps que des alcools terpéniques (à l'état libre et à l'état d'éthers), les cétones correspondant à ces alcools.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

N° 87. — Sur la présence de la cystine et de la tyrosine dans les eaux contaminées; par M. H. CAUSSE.

Les recherches concernant la matière organique contenue dans les eaux ont été limitées jusqu'ici à son dosage qui s'effectue par la méthode de Kubel-Tiemann plus ou moins modifiée, dont le principe appartient à Forchamer.

Dans ce procédé, on détermine la quantité de permanganate de potassium détruit par un volume connu d'eau à analyser; mais trop de substances agissent sur ce réactif, et d'une manière trop différente pour qu'on puisse de la quantité de permanganate décomposé tirer une notion quelconque sur la nature de la matière organique. Les hydrologistes sont d'accord pour considérer les résultats fournis comme une indication; on les transforme en oxygène, et conventionnellement on admet qu'une eau pour être potable ne doit pas absorber plus de 0,002 de cet élément par litre.

En Angleterre M. Frankland s'est efforcé de trouver une relation entre la quantité d'oxygène absorbée et le carbone organique des

eaux; c'est ce qu'il appelle le rapport $\frac{C}{O}$ ou du carbone à l'oxygène.

Toutefois comme l'eau ne contient pas seulement des réducteurs d'origine organique, mais aussi des substances minérales telles que les sulfures, les nitrites et les sels ferreux, capables d'agir sur le permanganate de potassium, le chimiste anglais a fait usage du procédé de Tydy, qui comporte trois opérations simultanées faites avec les mêmes proportions de réactifs, pendant des temps différents.

La première est destinée à établir le titre de la solution de permanganate ou sa valeur en oxygène; on ajoute à un volume déterminé d'eau distillée une quantité déterminée de permanganate et d'acide sulfurique étendu, puis de l'iodure de potassium et l'iode mis en liberté est titré avec l'hyposulfite $n/100^o$.

La seconde effectuée après un quart d'heure de contact du permanganate acidulé avec l'eau à analyser, on ajoute l'iodure, et on titre à l'hyposulfite. Le résultat obtenu est considéré comme se rapportant aux sulfures, nitrites et sels ferreux.

La troisième a lieu après trois heures de contact, et du volume d'hyposulfite trouvé, on retranche celui de la deuxième opération, la différence, comptée en oxygène, est transformée en carbone organique en la multipliant par un facteur approprié.

Ce facteur n'est pas constant et varie avec l'origine des eaux. Pour les eaux de sources, fleuves, rivières, il est représenté par le nombre 2,38 et l'on a $0 \times 2,38 = C$, pour les puits profonds il devient 5,8 et 1,8 pour les eaux des surfaces incultes.

Un progrès plus sérieux a été réalisé par M. Frankland lorsqu'il a introduit dans l'analyse des eaux la détermination du rapport du carbone à l'azote ou $\frac{C}{Az}$.

Dans les matières albuminoïdes d'origine animale, que celles-ci contiennent ou ne contiennent pas du soufre ou du phosphore, l'analyse accuse 3 parties de carbone pour 1 d'azote, c'est-à-dire que le rapport $\frac{C}{Az} = \frac{3}{1}$. Si donc le dosage de ces éléments pratiqués sur un volume connu d'eau donne un semblable rapport, on est en droit de conclure qu'elle contient des matières albuminoïdes d'origine animale et partant qu'elle est contaminée. Un tel rapport s'obtient rarement et, à la suite de nombreux dosages, M. Frankland en a adopté plusieurs.

Lorsque l'eau traverse des terrains incultes et contient des

albuminoïdes d'origine végétale, $\frac{C}{Az} = \frac{10}{1}$; s'il s'agit d'un terrain cultivé $\frac{C}{Az} = \frac{6}{1}$.

Ces fluctuations dans le rapport enlèvent aux conclusions beaucoup de précision et permettent difficilement de se prononcer sur les cas de contamination, et alors même que la valeur de $\frac{C}{Az}$ serait égale ou voisine de $\frac{6}{1}$ ou $\frac{10}{1}$, on ne saurait conclure à une matière albuminoïde d'origine végétale, puisque la tyrosine $C^9H^{14}AzO^3$, qui se trouve dans les eaux contaminées, donne un rapport $\frac{C}{Az} = \frac{7,7}{1}$. On suppose en outre que les matières albuminoïdes apportées par les infiltrations ne subissent aucun changement; cependant les eaux polluées sont le siège de fermentations très actives, comme on le verra plus loin et comme en témoigne suffisamment la combustion rapide de l'ammoniaque, et sa transformation en nitrites et nitrates.

Cette méthode réduite à l'exposé du principe, consiste à évaporer l'eau après addition d'acide sulfureux qui décompose les nitrates et nitrites, à mélanger le résidu sec avec de l'oxyde de cuivre, à pratiquer la combustion dans le vide, à recueillir et à mesurer les gaz. Après absorption de l'acide carbonique par la potasse, le gaz restant, compté comme azote, doit être diminué de celui que donne directement le dosage selon Nessler.

L'addition d'acide sulfureux, au moins en ce qui concerne les eaux cystinées, entraîne une décomposition profonde de la matière organique; sous l'influence de la chaleur, du soufre se sépare, et aussi des composés organiques, ainsi que j'ai eu souvent l'occasion de le constater au cours de mes recherches; néanmoins la détermination de ce rapport effectuée, non sur le résidu de l'évaporation, mais sur le précipité barytique, ou sur la solution alcaline, ainsi qu'il sera dit plus loin, constitue souvent la seule manière d'établir la composition d'une substance organique, mélangée à un fort résidu minéral.

Dans un autre procédé dû à MM. Pouchet et Bonjean, la matière organique est oxydée par le permanganate de potassium, en présence d'une faible quantité de bicarbonate de sodium; de la proportion d'oxydant détruit on en déduit s'il y a ou non contamination. D'après les auteurs de cette méthode, l'urée seule donnerait des résultats certains.

Tel est l'exposé de l'état de la question en ce qui concerne la matière organique, jusqu'ici on s'est borné à la doser approximativement, mais elle n'a jamais été isolée ni caractérisée. Les eaux que nous avons étudiées peuvent être divisées en deux catégories : les unes donnent la réaction de la *cystine* et contiennent cette substance, on les trouve de préférence dans les puits de la rive gauche du Rhône comprenant les quartiers de la Guillotière et des Brotteaux, à Lyon; les autres ne renferment pas de *cystine*, mais de la *tyrosine*, on les rencontre dans l'intérieur de la ville, et sur la colline de Saint-Just; nous nous occuperons d'abord des eaux cystinées, puis des eaux tyrosinées, en faisant remarquer que les premières sont plus toxiques que les secondes.

Eaux cystinées. — Propriétés générales. — L'odeur et la saveur sont peu prononcées, le degré hydrotimétrique est compris entre 35 et 40°. Lorsqu'on les distille dans le vide, en ménageant une légère rentrée d'air, il passe à la distillation des flocons blancs, uniquement constitués par du *soufre*, l'eau contient de l'hydrogène sulfuré et noircit les sels de plomb et d'argent.

Ces eaux renferment peu ou point d'ammoniaque et, fait intéressant, l'eau qui donne une réaction positive au Nessler, n'en donne plus après quelques heures de séjour à la température de 35-40° et au contact de l'air; l'ammoniaque est alors transformée en acides nitreux et nitrique, indice d'une vie bactérienne très active; et telle est aussi la raison pour laquelle l'ammoniaque s'observe surtout en hiver, tandis que dans la saison chaude, la température aidant, elle disparaît entièrement ou à peu près.

Elles contiennent une forte proportion de nitrites et de nitrates, mis en évidence directement avec la solution aqueuse de brucine chargée d'acide sulfurique, ou le carbazol sulfurique.

Le chloromercurate de paradiabenzène-sulfonate de sodium réactif que nous décrirons bientôt donne une coloration orangée intense, due à la présence de la cystine, cette coloration n'est pas éteinte par l'acide sulfureux, ce qui distingue les eaux cystinées des eaux tyrosinées. Le tannin acétique développe une coloration violacée sans donner de précipité, le sulfure d'ammonium produit, à la longue, un précipité noir de sulfure de fer; le sulfocyanure de potassium, le ferrocyanure du même métal, n'accusent pas la présence du fer, mais après l'oxydation par l'eau de brome, le premier donne une coloration rouge soluble dans l'éther, le second du bleu de Prusse.

L'eau additionnée du réactif d'Obermayer, chauffée au bain-

marie bouillant pendant quelques heures, et épuisée au chloroforme, colore ce dissolvant en bleu violacé, teinte qui est analogue à celle que produirait des traces d'indigotine; l'examen microscopique, fait dans les conditions que nous indiquons plus loin, montre des cristaux rares, il est vrai, mais très nets colorés en bleu.

L'analyse bactériologique de ces eaux avait été faite au laboratoire municipal d'hygiène, avant nos recherches, à la suite de l'éclosion des cas de fièvre typhoïde, dont 3 concernant une maison de l'avenue des Ponts ont été suivis de mort; elle a montré l'existence d'une grande quantité de bactéries liquéfiantes, mais on n'y a pas trouvé de bacilles pathogènes. De notre côté, nous avons fait quelques recherches bactériologiques, et il résulte que ces eaux sont envahies par des espèces banales, dont l'une, le *bactérium termo*, que nous avons isolé et cultivé, est la plus abondante.

Extraction de la combinaison de cystine et de fer. — 20 litres d'eau, préalablement essayés avec le chloromercurate de paradiabenzène-sulfonate de sodium, sont filtrés sur une longue colonne de laine de verre; l'eau claire et limpide est alors additionnée de 400 cc. d'un mélange à volumes égaux d'eau de baryte saturée et de chlorure de baryum au 1/50°; il se forme presque immédiatement un précipité floconneux, mais l'éclaircissement complet de l'eau est beaucoup plus lent et exige généralement 48 heures. Le dépôt abondant, surtout en été, de couleur jaune plus ou moins foncée suivant la richesse de l'eau en cystinate de fer, est composé de sulfate de baryte, de carbonate de la même base, de chaux, de magnésie et de cystinate double de fer et de baryum.

Lorsque l'eau est éclaircie, on la décante, on lave le précipité à deux ou trois reprises à l'eau distillée, on l'introduit ensuite dans un ballon, on ajoute 300 cc. d'une solution de carbonate de potassium pur au 1/50°, on chauffe sur un bain-marie bouillant, tandis qu'un courant d'hydrogène traverse la masse, agite le précipité et met toutes les parties en contact avec le carbonate alcalin; après 2 heures de traitement on laisse reposer, on sépare la partie claire, et le résidu est épuisé une seconde fois par 100 cc. de carbonate de potassium, dans les mêmes conditions que ci-dessus. Les liqueurs claires provenant de ces deux épuisements sont mélangées et filtrées, une partie a été employée à la détermination du rapport $\frac{C}{Az}$, une autre au rapport $\frac{Fe}{S}$, la troisième à diverses réactions.

Le procédé que nous indiquons ne donne pas toute la combinai-

naison de cystine et de fer, mais la fragilité de la molécule ne se prête guère à des traitements compliqués; au cours des opérations, le soufre ou le fer sont mis en liberté, le plus souvent les deux. Si l'on opère dans le vide après avoir neutralisé par l'eau de chaux, pour ne pas introduire une base étrangère, on évite la décomposition de la cystine, mais le résidu contient du nitrate et du nitrite de calcium qui suit le cystinate de fer dans tous les dissolvants et provoque la séparation du fer et l'oxydation du soufre au moment de l'évaporation. Si l'on cherche à se débarrasser des nitrites et des nitrates, soit par l'acide sulfureux ou l'hydrogène naissant en solution alcaline, on modifie la combinaison cystine, de sorte que, malgré ses légères imperfections, nous avons dû nous en tenir au procédé décrit.

Rapport du carbone à l'azote, ou $\frac{C}{Az}$. — On mesure 100 cc. de liqueur alcaline, on les neutralise exactement par l'acide sulfurique, on évapore, on dessèche ensuite au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient un résidu solide jaune clair très hygroscopique, qui est mélangé avec de l'oxyde de cuivre et brûlé dans le vide obtenu avec une pompe de Sprengel. Le gaz recueilli sur le mercure est mesuré, l'acide carbonique absorbé par la potasse, le volume du gaz restant est ensuite déterminé. Le tout ayant été ramené à 0° et sous 760 mm. de pression, nous avons obtenu :

Volume total 36^{cc},5, volume après absorption par la potasse 5 cc., soit pour l'acide carbonique 31^{cc},5; et pour l'azote 5 cc.; si l'on transforme ces volumes en poids correspondants de carbone et d'azote on aura : C = 0,01698 et Az = 0,00628, ce qui donne $\frac{0,01698}{0,00628} = \frac{2,5}{1}$ pour le rapport $\frac{C}{Az}$.

Rapport du fer au soufre, ou $\frac{Fe}{S}$. — 200 cc. de solution alcaline sont chauffés sur un bain-marie bouillant, on ajoute de l'eau de brome jusqu'à coloration jaune; après quelques heures de chauffe on verse de l'acide chlorhydrique, on transvase le liquide dans une capsule, on porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à décoloration complète, puis on laisse refroidir. Le liquide froid est divisé en deux parties égales : dans l'une, le fer est dosé colorimétriquement à l'état de bleu de Prusse, dans la seconde, le soufre est déterminé sous forme de sulfate de baryte; nous avons ainsi trouvé : Fe = 0,018, S = 0,011, ce qui donne $\frac{Fe}{S} = \frac{1,7}{1}$.

Si l'on calcule le rapport qui existe entre les éléments constituant le cystinate de fer qui répond à la formule



on aura $\text{C} = 36$, $\text{Az} = 14$, $\text{Fe} = 56$, $\text{S} = 32$; et pour le rapport $\frac{\text{C}}{\text{Az}} = \frac{2,5}{1}$ et $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{1,7}{1}$. Ces nombres s'accordent avec ceux que fournit l'expérience et montrent que le composé organique, précipité par la baryte et repris par le carbonate de potassium, n'est autre qu'une combinaison de cystine et de fer, d'ailleurs l'ensemble des réactions et caractères que nous allons décrire vient à l'appui de cette conclusion.

Examen microscopique. — On évapore à siccité 15 à 20 cc. de solution alcaline, le résidu sec est repris par quelques centimètres cubes d'eau et filtré, on acidule par l'acide acétique et on dépose quelques gouttes de ce liquide sur une lamelle. Au microscope, on ne voit d'abord que des points brillants; au bout de quelques heures, il s'est développé une cristallisation, composée de plaques hexagonales d'une régularité remarquable, tantôt seules, tantôt greffées les unes sur les autres, et analogues aux cristallisations de cystine. A côté des plaques hexagonales, on remarque quelquefois des cristaux bleus irréguliers, probablement d'indigotine, ce qui concorderait avec l'essai au réactif d'Obermayer cité plus haut.

Action du brome. — 50 cc. de solution alcaline froide sont additionnés avec précaution d'eau de brome étendue; il se forme un dépôt jaune floconneux, uniquement constitué par du soufre; cette réaction ne réussit bien qu'avec une solution alcaline récente, provenant de l'épuisement du précipité barytique, fait à froid.

Action des acides. — Le résidu alcalin, chauffé avec de l'alcool en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, donne du *mercaptan*. Traité à l'ébullition par les mêmes acides étendus, et neutralisé, on obtient un liquide qui réduit la liqueur de Fehling.

Action des sels oxydes. — Le nitrate d'argent et l'acétate de plomb, en solution alcoolique, donnent, après neutralisation à chaud, un précipité de sulfure d'argent ou de plomb.

Le réactif de Millon, versé goutte à goutte dans la solution alcaline chaude, donne un précipité soluble dans l'excès d'alcali; en continuant l'addition du réactif jusqu'à formation de précipité persistant, et chauffant ensuite le mélange longtemps au bain-marie, on obtient un précipité cristallin de couleur grenat; cette réaction réussit mieux avec le nitrate mercurieux neutre, et le précipité

rappelle par son aspect le lactate mercurieux, bien qu'il contienne généralement un peu de soufre.

Le fer est facilement mis en évidence en oxydant une partie aliquote de la solution alcaline, comme il a été dit et faisant ensuite agir le sulfocyanure ou le ferrocyanure de potassium.

Action du p-diazobenzènesulfonate de sodium. — Outre les réactions que nous venons d'indiquer, il en est une très importante qui nous a permis de distinguer les eaux cystinées, de doser colorimétriquement et de suivre les variations de la cystine dans les eaux contaminées. Elle est fondée sur le fait suivant. Lorsqu'un groupe sulfuré CSH, existant dans la cystine, est mis en présence du paradiazobenzènesulfonate de sodium, il se développe une matière colorante jaune orangé, dont l'intensité de coloration est fonction de la proportion de cystine; si on traite le mélange des deux couleurs par l'acide sulfureux, le jaune est éteint, l'orangé résiste et ressort ainsi plus nettement. La cystine n'est pas la seule substance qui fournit dans ces conditions des colorations avec le p-diazobenzène, elle partage cette propriété avec des liquides complexes comme l'urine qui contient de la cystine, et des composés définis tels que les phénols.

Les phénols monoatomiques, le phénol ordinaire par exemple, en solution au 10/1000^e, est coloré en jaune sans trace d'orangé et nous verrons plus loin que cette teinte est précisément celle que donne la *tyrosine*, phénol également monoatomique; d'après les essais faits, les composés aromatiques, contenant un seul groupe OH, sont colorés en jaune, et la coloration est détruite par l'acide sulfureux. Les phénols diatomiques donnent une double coloration, avec la résorcine on obtient une teinte jaune orangé, la première est plus accentuée que la seconde; l'inverse a lieu avec la pyrocatechine, le ton dominant est une coloration rouge groseille; les deux phénols se distinguent facilement après l'action de l'acide sulfureux, le premier reste teinté en orangé, le second en rouge groseille. Ces deux colorations sont voisines de celle de la cystine, mais on ne pourrait la confondre qu'avec celle de la résorcine, et ce phénol n'a pas été rencontré dans les eaux; c'est en vain que, nous fondant sur cette réaction, nous l'avons cherché. La similitude de coloration tient très certainement à la présence d'un groupe HS, voisin du carboxyle qui donne à la cystine, vis-à-vis de certains réactifs, les allures d'un phénol diatomique. Cette similitude de réaction, nous l'avons observée non seulement avec un échantillon de cystine préparée par nous-même, mais aussi quelques centi-

grammes de cette substance pure que nous devons à l'obligeance de M. le professeur Horbaczewski, de Prague.

Lorsque l'on fait usage du p-diazosulfonate de sodium, la sensibilité extrême du réactif devient une gêne; il se forme, avec les eaux fortement contaminées, des colorations brunes qui résistent souvent à l'action de l'acide sulfureux et rendent impossible le dosage ultérieur. En substituant à la combinaison précédente le chloromercurate de p-diazobenzène, on gagne en netteté ce que l'on perd en sensibilité, et l'on peut ainsi reconnaître avec certitude l'absence ou la présence de la cystine.

Préparation du réactif. — On dissout 50 gr. de p-amidobenzènesulfonate de sodium dans un litre d'eau distillée, on décolore au noir et on filtre; d'autre part, on prépare deux solutions saturées à froid, l'une de bichlorure de mercure, l'autre de chlorure de sodium; dans la solution de p. amidobenzène on verse 1 litre de sublimé, il se fait un précipité blanc, très ténu, composé d'aiguilles microscopiques de chloromercurate, on laisse reposer, on lave par décantation à l'eau distillée, et lorsque le précipité est réuni, et séparé autant que possible de l'eau de lavage, on ajoute un demi-litre de solution de chlorure de sodium, le chloromercurate se dissout lentement, formant un sel double. Après deux jours de contact, suivis d'agitations fréquentes, on obtient une liqueur incolore, que l'on amène au volume d'un litre avec de l'eau distillée, et qui se conserve plusieurs mois si l'on a eu soin d'éviter le contact des matières organiques. Sur la combinaison mercurielle ainsi préparée, il faut faire agir une solution diazotante; on l'obtient en dissolvant 4 gr. de nitrite de potassium dans un litre d'eau distillée; enfin, outre les réactifs indiqués, on doit se procurer une solution saturée d'acide sulfureux exempt de composés nitrés.

Pour se servir du réactif, dans un flacon à l'émeri, on mesure 100 cc. d'eau à analyser, on ajoute successivement 5 cc. de chloromercurate, 2 cc. de nitrite de potassium, 15 gouttes d'acide chlorhydrique normal; on agite, on ferme le flacon que l'on place dans un lieu obscur. Il se développe d'abord progressivement et lentement une coloration jaune; mais si l'eau est cystinée il se forme simultanément une teinte orangée, due à la combinaison de la cystine avec le chloromercurate, qui atteint le maximum d'intensité après six heures de contact. On ajoute alors 25 cc. de solution sulfureuse, on abandonne le tout à lui-même pendant deux heures. Suivant que l'eau est pure ou cystinée, trois cas peuvent se présenter.

1^{er} cas. — La coloration obtenue est jaune, elle s'étend à toute

la masse, ou elle n'est visible qu'à la surface sous forme de ménisque; sous l'influence de l'acide sulfureux, la décoloration est complète, le liquide est incolore par transparence. Dans ce cas, l'eau ne contient pas de cystine. Dans ce groupe rentrent les eaux de sources et les eaux ammoniacales sulfhydriques, que je désignerai sous le nom d'eaux cystinées dégénérées.

2° CAS. — La coloration jaune domine avec une pointe d'orangé, visible particulièrement à la surface; l'acide sulfureux éteint le jaune, mais laisse le ménisque avec sa coloration orangée primitive. Ces caractères sont ceux des eaux légèrement cystinées. Dans cette classe rentrent les eaux aériennes, telles que celles des fleuves, rivières, ruisseaux et étangs; toutefois, à la suite de fortes pluies ou crues, la proportion de cystine augmente, ainsi que nous avons eu occasion de le constater pour le Rhône.

3° CAS. — La coloration est jaune orangé, ou orangée; elle s'étend à tout le liquide, dont la teinte est plus ou moins foncée, le ménisque apparaît rouge groseille; l'action de l'acide sulfureux n'a d'autre résultat que de faire ressortir avec plus de netteté la coloration primitive. L'eau était contaminée, plus ou moins cystinée, en tout cas suspecte ou mauvaise.

Dosage de la cystine. — Cette détermination peut se faire par des dosages de soufre ou de fer pratiqués sur la solution alcaline provenant de l'épuisement barytique du précipité; mais on arrive à une estimation suffisante par voie colorimétrique, en comparant la teinte obtenue avec celle que donne une solution titrée de cystine.

On dissout 0^{gr},05 de cystine dans 100 cc. d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on ajoute 5 cc. de chloromercurate, 2 cc. de nitrite et 15 gouttes d'acide chlorhydrique normal; après six heures de contact, on introduit 25 cc. d'acide sulfureux, et au bout de deux heures, lorsque le jaune est éteint, il reste un liquide orangé, avec lequel on prépare une gamme colorimétrique, de la même manière que pour le dosage des nitrates à l'état de picrate d'ammoniaque.

Il suffit de chercher la correspondance entre la teinte obtenue avec l'eau à analyser et l'une de celles qui composent la gamme pour avoir la richesse en cystine.

Relations de la cystine avec la fièvre typhoïde. — Toutes les eaux prélevées dans des maisons où des cas de fièvre typhoïde ont été nettement constatés, à la Guillotière, aux Brotteaux, ou dans l'intérieur de Lyon, ont donné une coloration orangée étendue à tout le liquide; l'intensité de la teinte, qui est en rapport

H. CAUSSE.

c la proportion de cystine, semble aussi en relation avec la gravité de la maladie. Dans une maison de l'avenue des Ponts, les cas de fièvre typhoïde ont été suivis de mort; la coloration de l'eau de son puits a été la plus prononcée que j'aie obtenue, c'était aussi la plus riche en cystine que j'aie rencontrée.

Variations de la cystine. — La proportion de cystine contenue dans les eaux n'est pas fixe, elle varie très nettement avec les saisons; cette variation peut être reconnue à plusieurs signes, tels que l'aspect et abondance du précipité barytique, proportion relative de fer et de soufre, intensité variable de la coloration donnée par le chloromercurate. C'est à ce dernier réactif, utilisé comme nous l'avons indiqué, que nous avons donné la préférence.

Des essais fréquemment répétés ont montré que l'intensité de la coloration, et partant la richesse en cystine des eaux contaminées, était maximum en septembre et octobre; à partir d'octobre elle diminue graduellement, passe par un minimum en février et mars, pour reprendre ensuite une marche ascendante et revenir au maximum à la fin de la saison chaude.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'eau du Rhône, telle que la distribue la compagnie; en février 1899, époque à laquelle nous avons commencé nos recherches, la teinte était peu sensible, progressivement elle est devenue plus accentuée, et a atteint un maximum dans la première quinzaine d'août, durant la seconde moitié d'octobre, elle avait conservé à peu près le même taux en cystine, mais par la suite il s'est abaissé, suivant de près les mêmes variations que les eaux de puits.

Influence des crues. — Il est difficile de suivre l'influence des pluies sur la teneur en cystine des eaux de puits, mais elle est manifeste avec les eaux du Rhône. Lorsque le fleuve déborde, ou même est troublé par la crue d'un de ses affluents, la proportion de cystine s'élève rapidement, devient égale et parfois supérieure à celle qui est contenue dans le plus mauvais puits de la Guillotière, les maxima ont été constatés quand le fleuve passe sur les basports, et se charge des immondices qu'il rencontre; il est même probable étant donnée la nature du sol, qu'il y a à ce moment mélange de l'eau du Rhône avec celle des puits; le retour à l'état normal demande plusieurs jours, il coïncide presque toujours avec l'éclaircissement complet de l'eau.

Influence des filtres. — Les filtres sont incapables d'arrêter les substances solubles amenées par les infiltrations ou toute autre cause; l'eau du Rhône puisée au robinet du laboratoire en est la preuve, la teneur en cystine subit les mêmes variations que celles

48 heures, surtout si l'on a soin de renouveler les surfaces, l'eau est devenue à ce moment, *inodore et limpide*, la proportion d'acide sulfurique a augmenté, aussi bien que celle des nitrates et nitrites, tandis que le réactif Nessler accuse un abaissement proportionnel d'ammoniaque. Malgré ces métamorphoses, le réactif au chloro-mercure n'indique pas la présence de la cystine, il fournit une teinte jaune que l'acide sulfureux éteint, laissant un ménisque de même couleur, et d'autant plus intense, que l'eau est plus claire.

Conservée dans un flacon fermé, la surface se recouvre d'un voile qui tombe au bout de quelques jours, l'eau prend une odeur putride, et reste troublée par le sulfure en suspension ; si le même flacon, est ouvert et exposé à une température de 30°, les phénomènes d'oxydation signalés plus haut se reproduisent, l'eau s'éclaircit et perd toute odeur hépatique. La destruction de la cystine est donc suivie, la température aidant, d'une fermentation oxydante et c'est à la suite de cette seconde fermentation que l'on trouve dans les eaux, la tyrosine unie au calcium.

La matière organique qui fournit la tyrosine est une substance albuminoïde qui a été isolée à l'aide d'un réactif spécial ; sur lequel nous n'insisterons pas pour le moment, nous proposant d'y revenir ultérieurement.

Extraction de la tyrosine. — Nous avons employé deux procédés ; l'un est fondé sur l'insolubilité de la combinaison mercurielle, qui donne la tyrosine à l'état de tyrosinate double de mercure et de calcium ; tous les sels de mercure ne conviennent pas pour la précipitation, le chlorure, l'acétate et l'azotate mercurique, précipitent incomplètement la tyrosine, et de plus la combinaison mercurique est soluble dans l'acide acétique ; l'azotite mercurique réussit mieux, mais la séparation complète du tyrosinate double est extrêmement lente ; un mélange d'azotate et d'azotite mercurique tel qu'il existe dans le réactif de Millon, donne de bons résultats, à condition qu'il soit neutre, ce que l'on obtient de la manière suivante.

A 100 cc. de ce réactif on ajoute 400 cc. d'une solution saturée de nitrate de potassium, on porte le mélange sur un bain-marie bouillant et on y introduit de l'oxyde mercurique jusqu'à saturation, de temps à autre, on ajoute quelques cristaux de nitrate de potassium pour favoriser la dissolution de l'oxyde mercurique. Lorsque celui-ci refuse de se dissoudre, on filtre, on laisse refroidir, l'excès de nitrate cristallise, et la solution retient un mélange neutre de sels doubles de mercure et de potassium.

Le réactif étant préparé, l'eau est soigneusement filtrée sur une longue colonne de verre, et à 25 litres, on ajoute 250 cc. de réactif. Il se forme un précipité jaune-rouge très abondant, qui est réuni en 24 heures. L'eau est alors décantée, le dépôt est lavé à l'eau distillée, puis versé dans un ballon et traité par 100 cc. d'acide acétique au 1/3, à la chaleur d'un bain-marie bouillant. L'oxyde de mercure en excès est dissous après quelques minutes de chauffe, on laisse reposer, le liquide chaud et clair est décanté, et remplacé par une nouvelle dose d'acide acétique, il reste un résidu cristallin et de couleur grenat, représentant la combinaison double de mercure et de calcium, avec la tyrosine, qui est lavée à l'eau pour enlever l'acide acétique et séchée.

A l'analyse elle a donné les nombres suivants :

Dosage de l'azote. — Matière, 0^{gr},188 ; AzH³ trouvé, 0^{gr},0122 — soit en centièmes 4.9 d'azote.

Dosage du carbone. — Matière, 0^{gr},102 ; CO² trouvé, 0^{gr},138 — soit en centièmes 55.8 de carbone.

Dosage du calcium à l'état de chaux. — Matière, 0^{gr},225 ; CaO trouvé, 0,0226 — soit en centièmes 10.0 de chaux. — Le calcul pour la formule (C⁹H⁹AzO³)².Ca.Hg donne : C, 36.1 ; Az, 4.68 ; Ca à l'état de CaO 9,33 0/0.

Procédé barytique. — Cette méthode donne la tyrosine sous forme de tyrosinate de baryum insoluble. Dans 25 litres d'eau filtrée on verse 250 cc. d'eau de baryte saturée. le précipité blanc qui prend naissance est composé de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer, de carbonate de baryum et d'une petite quantité de sulfate de même métal ; il est, après séparation complète, lavé à l'eau distillée, et épuisé à chaud par l'acide acétique étendu au 1/5, on obtient un résidu cristallin, formé par le tyrosinate de baryum mélangé de sulfate et aussi d'oxyde de fer qui est lavé et séché ; la quantité de ces substances peut être déterminée et retranchée du poids de matière analysée, ce qui donne le poids réel de tyrosine existant dans l'échantillon analysé ; il est ce pendant plus simple, pour ce cas, de déterminer le rapport du carbone à l'azote, ainsi que nous l'avons fait pour la cystine.

Dosage de l'azote. — Matière, 1 gr. ; Az trouvé, 0^{gr},006.

Dosage du carbone. — Matière, 1 gr. ; CO² trouvé, 0^{gr},172 correspondant à 0^{gr},0468 de carbone.

Rapport du carbone à l'azote, $\frac{0,0468}{0,006}$ ou $\frac{C}{Az} = \frac{7.6}{1}$; le même rapport calculé pour la tyrosine C⁹H¹¹AzO³ conduit à $\frac{C}{Az} = \frac{7.7}{1}$.

Réactions. — Le sel de mercure, distillé sur la chaux sodée, donne de la benzine. Le sel de baryum, traité par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, cède à ce dernier de la tyrosine, en même temps il prend une teinte rouge, signalée récemment par M. Denigès, qui résiste à la décoloration par le charbon même à chaud, l'évaporation de l'alcool abandonne la tyrosine avec ses formes cristallines caractéristiques. La réaction de Piria ne s'obtient pas aisément avec les combinaisons salines citées, mais elle s'effectue facilement avec le produit extrait par l'alcool. Enfin au contact du chloromercurate de p.-diazobenzène-sulfonate de sodium, la tyrosine développe une coloration jaune ainsi qu'il a été dit. Le liquide, traité par l'acide sulfureux, devient incolore par transparence, mais conserve un ménisque jaune, dont la teinte est proportionnelle à la teneur en tyrosine.

Dosage de la tyrosine. — Il s'effectue comme celui de la cystine, mais en substituant, pour la construction de la gamme, la tyrosine à cette dernière. Généralement la coloration obtenue est jaune en hiver, en été elle est le plus souvent accompagnée d'une teinte légèrement orangée; dans ces conditions, le dosage s'effectue le mieux en prenant pour terme de comparaison, une solution de résorcine au 10/000°. Nous reviendrons ultérieurement sur ce sujet à propos du dosage et de la séparation de la tyrosine et de la cystine.

Variations de la tyrosine. — La proportion de tyrosine contenue dans les eaux est essentiellement sous la dépendance de la température, et d'autant plus abondante, que l'oxydation est plus complète. Ce fait a été observé avec l'eau de la rue de Savoie. Encore trouble nous avons obtenu 0,005 de tyrosinate double de mercure et de calcium, au litre; après un séjour de quelques jours à 30°, la même eau a donné jusqu'à 0,45 de sel double pour 30 litres, soit en moyenne 0,015 de combinaison double au litre.

Origines de la tyrosine. — Cette circonstance que la proportion de tyrosine n'est pas fixe, indique qu'elle ne préexistait pas; elle provient du dédoublement d'une matière albuminoïde que nous avons isolée à l'aide d'un réactif spécial. On la trouve particulièrement dans les eaux tyrosinées, alors qu'elles sont encore troubles, à mesure que le dépôt noir se dissout, elle devient de plus en plus difficile à mettre en évidence, et elle fait défaut dans les eaux qui donnent même légèrement la réaction de la cystine.

La cystine et la tyrosine peuvent exister simultanément dans une même eau mais à des niveaux différents, comme en témoigne l'observation suivante. L'eau de la surface du Rhône, non loin de

l'embouchure d'un égout, contient de l'ammoniaque, et pas de nitrites ni de nitrates ; puisée à quelques centimètres au-dessous on trouve des nitrites et des nitrates, et pas d'ammoniaque. Ces faits sont évidemment en relation avec des fermentations différentes, d'où naissent très probablement la cystine et la tyrosine —

Des faits que nous venons d'exposer, nous pensons pouvoir tirer les conclusions suivantes.

La cystine se trouve dans les eaux contaminées ; la proportion de celle-ci n'est pas fixe et varie avec les saisons, c.-à-d. la température, elle passe par un maximum en octobre et par un minimum en février. Ces fluctuations correspondent à celles de la fièvre typhoïde. Le degré de toxicité des eaux est fonction de la teneur en cystine. Sous l'influence d'une température basse longtemps maintenue elle peut disparaître à peu près totalement. La cystine ne paraît pas préexister dans les eaux, mais être un produit de dédoublement des matières albuminoïdes qu'elles contiennent. Les eaux cystinées sont caractérisées par leur action particulière sur le chloromercurate de p.-diazobenzène-sulfonate de sodium, elles donnent avec ce réactif une coloration jaune orangé, l'acide sulfureux éteint la première tandis que la seconde résiste, laissant une teinte nettement orangée, dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en cystine.

Les eaux tyrosinées contiennent de la tyrosine, le plus souvent seule, parfois accompagnées d'une petite quantité de cystine. La tyrosine pas plus que la cystine, ne préexiste dans les eaux, elle se forme à la suite d'un dédoublement des matières albuminoïdes, ce dédoublement se produit le mieux à une température de 30°. La proportion de tyrosine n'est pas fixe, elle est sous la dépendance de la température. Elle peut coexister avec la cystine dans une même eau, surtout en été. Les eaux tyrosinées donnent avec le chloromercurate de p.-diazobenzènesulfonate de sodium, une teinte jaune, que l'acide sulfureux éteint, laissant toutefois un ménisque de même couleur dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en tyrosine ; enfin les eaux tyrosinées renferment des matières albuminoïdes, et celles-ci disparaissent à mesure que la proportion de tyrosine s'élève.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1900.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

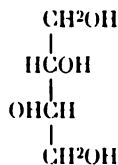
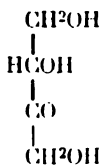
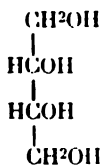
M. DUPUY (Raoul), chargé du cours de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach;
La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apery.

M. BERTRAND (Gabriel) a obtenu, en oxydant l'érythrite ordinaire par la bactérie du sorbose, un sucre réducteur nouveau, à 4 atomes de carbone : l'érythrulose.

Ce sucre, à fonction cétonique, se convertit par hydrogénation en milieu acide, en un mélange de deux tétrites : l'érythrite inactive ordinaire et une nouvelle érythrite, à pouvoir rotatoire lévogyre, qui est l'érythrite *d*. Il suit de là que l'érythrulose de fermentation est de l'érythrulose *d*; et les formules suivantes expriment les rapports de l'érythrulose avec ses deux produits d'hydrogénation :

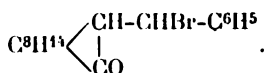


M. MAQUENNE présente un échantillon d'érythrite *l* qu'il a obtenue par synthèse partielle, en appliquant au xylose la méthode

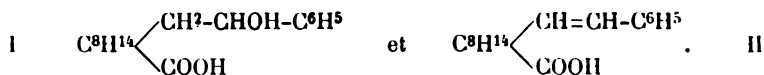
de Wohl. Ce composé présente tous les caractères physiques du produit décrit par M. Bertrand dans la communication précédente sauf que son pouvoir rotatoire est inverse.

Le mélange à parties égales de l'érythrite droite avec l'érythrite gauche donne un composé inactif qui a été reconnu identique à l'érythrite racémique de M. Griner.

MM. HALLER et MINGUIN, en traitant du benzylidénecamphre droit par une solution saturée et froide d'acide bromhydrique dans l'acide acétique cristallisable, ont obtenu un dérivé bromé du benzylcamphre auquel ils assignent la formule



Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe le benzylidénecamphre, ou même le dérivé bromé ci-dessus, avec de l'acide bromhydrique, on obtient un mélange de deux acides qui diffèrent l'un de l'autre par une molécule d'eau. Les auteurs assignent à ces deux acides les formules :



Le premier de ces acides fond à 217° et l'autre est visqueux. Les éthers méthyliques, obtenus par l'intermédiaire du sel d'argent, sont solides pour le premier et visqueux pour le second.

L'éthérification de l'acide I par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique donne l'éther méthylique visqueux correspondant à l'acide II.

L'acide I, chauffé avec du chlorure de benzoyle, régénère le benzylidénecamphre droit primitif.

MM. CHARON et PAIX SÉAILLES ont étudié l'action des oxydes sur les iodhydrines à fonction alcool.

M. MATIGNON présente les résultats qu'il a obtenus en faisant réagir l'aluminium sur les métalloïdes. Il signale la préparation facile du phosphure d'hydrogène PH_3 par la décomposition du phosphure d'aluminium en liqueur acide.

Il complétait l'étude de ce sujet quand une communication de M. Fonzes-Diacon l'a devancé. Il croit, dans ces conditions, devoir abandonner le sujet.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

№ 88. — Sur l'action des iodures et de l'acide iodhydrique sur l'acide sulfureux ; par M. A. BERG.

La publication récente d'une note de M. Péchard dans les *comptes rendus* de l'Académie des Sciences (1) m'engage à faire connaître les résultats que j'ai obtenus dans l'étude de l'action des iodures et de l'acide iodhydrique sur les solutions d'anhydride sulfureux, étude commencée en 1899 et que d'autres recherches m'avaient fait momentanément abandonner.

La coloration jaune que prennent les solutions d'iodures en présence de l'acide sulfureux et que j'avais reconnu ne pas être due à la présence d'iode libre, m'avait fait soupçonner la formation d'une combinaison dissociable de ces deux corps. Le travail de M. Péchard confirme pleinement ce soupçon.

C'est sur quoi je désire insister particulièrement dans cette note, c'est la réaction ultérieure des iodures et de l'acide iodhydrique sur l'acide sulfureux, réaction qui n'est pas signalée par l'auteur précédemment cité.

Le liquide jaune abandonné à lui-même laisse déposer lentement une poudre formée de petits grains sphériques de soufre, et l'on trouve dans la liqueur de l'acide sulfurique. En même temps la coloration du liquide s'affaiblit et finit par disparaître entièrement. Cette réaction est d'autant plus lente que la quantité d'iodure ou d'acide iodhydrique employée est plus faible.

Le 25 mars 1899, j'enfermai dans une série de tubes scellés une même quantité (20 cc.) d'une solution d'anhydride sulfureux dans l'eau bouillie, additionnée de quantités décroissantes d'iodure de potassium. Un des tubes ne reçut pas d'iodure et servit de témoin. Le tout fut laissé dans un endroit de mon laboratoire recevant la lumière directe du soleil pendant une partie de l'après-midi.

	Numéro des tubes.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Quantité d'iodure	0gr, 1	0gr, 5	1gr	2gr	4gr	8gr

Le 31 mars le tube n° 1 commence à déposer du soufre et la

(1) *Comptes rendus*, t. 130. p. 1188.

coloration du liquide va en diminuant de plus en plus jusqu'au 5 avril où elle a entièrement disparu.

Le tube n° 2 ne commence à se troubler que le 4 avril et la décoloration complète n'a lieu que le 21 avril.

Le tube n° 3 se trouble le 12 avril et se décolore le 17 mai.

Le tube n° 4 se trouble le 22 avril et se décolore beaucoup plus tard (au mois de septembre, pendant mon absence).

Enfin les tubes n° 5 et n° 6 n'ont perdu leur transparence que le 4 mai pour le premier et le 12 juin pour le second et sont encore aujourd'hui nettement colorés en jaune.

Dans tous ces tubes se trouve un dépôt abondant de soufre. A l'ouverture on ne trouve plus trace d'acide sulfureux dans les liquides décolorés. On perçoit en même temps une odeur à peine sensible d'hydrogène sulfuré d'ailleurs impossible à déceler.

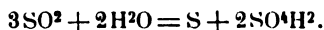
Les solutions qui ne sont pas complètement décolorées contiennent encore une petite quantité d'acide sulfureux.

Le dosage du soufre déposé et de l'acide sulfurique formé a donné les nombres :

	Numéro des tubes.		
	1.	2.	3.
Soufre déposé.....	0,234 ^{gr}	0,250 ^{gr}	0,251 ^{gr}
Acide sulfurique.....	1,487	1,490	1,380
Soufre de l'acide sulfurique.....	0,486	0,487	0,451

Quant au tube témoin il n'a subi aucune altération et à l'analyse on constate qu'il contient 0^{gr},702 de soufre à l'état d'acide sulfureux.

On voit donc que le soufre précipité et celui de l'acide sulfurique formé sont sensiblement dans le rapport de 1 à 2, comme l'exige la formule :



Il ne se produit pas d'ailleurs d'autres réactions, car on retrouve à l'état libre et sous forme d'acide sulfurique tout le soufre de l'acide sulfureux employé.

La lumière m'ayant paru intervenir dans le phénomène, je préparais le 10 avril deux tubes semblables au n° 1 des précédents. Je les plaçais dans un courant continu d'eau dans un endroit éclairé après avoir enfermé l'un d'eux dans une enveloppe en plomb. Le 20 avril le tube recevant librement la lumière était complètement décoloré tandis que l'autre était intact et n'avait pas trace de dépôt. Toutefois abandonné très longtemps à l'obscurité il finit aussi par se décolorer.

La lumière n'est donc pas un facteur nécessaire de la réaction et n'agit qu'en l'accélérant. Les rayons bleus et violets sont les plus actifs, les rayons rouges se comportant à peu près comme l'obscurité.

La chaleur est aussi un agent accélérateur, car de deux tubes placés à l'obscurité, l'un à la température ordinaire, l'autre à 95°, le premier est très long à se décolorer, tandis que le second l'est très rapidement.

L'acide iodhydrique se comporte comme l'iodure de potassium et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction, tandis que pour l'iodure il y a formation de sulfate de potasse.

Une faible quantité d'acide iodhydrique ou d'iodure est donc susceptible de détruire à la longue de grandes quantités d'acide sulfureux, la combinaison jaune formée en premier lieu se décomposant ensuite en soufre, acide sulfurique et acide iodhydrique ou iodure qui peut porter son action sur une nouvelle portion d'acide sulfureux.

**N° 89. — Sur deux polysulfures de plomb et de cuivre;
par M. F. BODROUX.**

Quand on verse dans une solution étendue d'un sel de plomb ou de cuivre du polysulfure de calcium, il se forme un volumineux précipité dont la couleur varie avec la nature du métal. Quoique la solution de polysulfure de calcium ne soit pas une solution de composition bien définie, les corps qui prennent ainsi naissance, malgré leur peu de stabilité présentent à l'analyse une composition centésimale à peu près constante.

Pour isoler les produits de ces réactions, j'ai opéré de la manière suivante :

Dans la solution au centième du sel métallique (nitrate de plomb, acétate de cuivre) préalablement refroidie à 0°, je versais une solution étendue de polysulfure de calcium, choisie de manière que le sel métallique soit toujours en excès. Le précipité qui se forme, recueilli sur un filtre, après plusieurs lavages à l'eau glacée et à l'alcool, était agité pendant quelques instants avec un excès de sulfure de carbone pour enlever le soufre mélangé au produit. Après filtration rapide à la trompe, je lavais avec du sulfure de carbone froid, jusqu'au moment où les portions de ce liquide ayant servi au lavage ne laissaient plus de résidu solide après évaporation. Le sulfure restant était recueilli et desséché à basse température dans le vide sur l'acide sulfurique.

Les corps ainsi obtenus ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Sulfure de plomb.

	I.	II.	III.	Calculé pour PbS^5 .
Pb.....	57.3	56.8	56.9	56.5
S.....	42.6	43.1	"	43.5

Sulfure de cuivre.

	I.	II.	Calculé pour Cu^2S^5 .
Cu.....	44.9	45.1	44.3
S.....	56.2	55.8	55.7

Le polysulfure de plomb PbS^5 est un précipité rouge pourpre qui ne conserve son aspect qu'à basse température. Au-dessus de 10° , en effet, il se décompose rapidement en monosulfure de plomb et en soufre.

Le polysulfure de cuivre Cu^2S^5 est un précipité rouge brun, stable à la température ordinaire, mais qui au bout de quelques jours se décompose en monosulfure et en soufre. Une faible élévation de température suffit pour déterminer rapidement cette décomposition.

Ces deux polysulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins. L'acide nitrique les décompose rapidement à froid en mettant en liberté du soufre et en donnant naissance à l'azotate du métal.

N° 90. — Sur un chlorosulfure de mercure;
par **M. F. BODROUX.**

On obtient une réaction tout à fait différente de celle indiquée dans la précédente note, quand on fait agir le polysulfure de calcium sur un excès d'une solution saturée de chlorure mercurique. Il se forme un précipité jaune dont la coloration s'affaiblit graduellement. Pour purifier ce composé je l'ai recueilli sur un filtre, lavé à l'eau, séché sur du papier buvard, puis agité pendant quelques instants avec un excès de sulfure de carbone qui enlève le soufre libre qu'il peut contenir. Après filtration je l'ai séché d'abord sur du papier, puis dans l'étuve à 100° .

J'ai ainsi obtenu une poudre blanche. Celle-ci, fortement chauffée dans un tube à essai, se décompose en mettant en liberté du soufre et du chlorure mercurique qui se subliment dans les parties froides du tube. Cette réaction montre que le produit qui a pris naissance est un chlorosulfure de mercure.

On en connaît un, découvert par Henri Rose, et qui, présentant les mêmes caractères physiques que le corps décrit plus haut, répond à la formule $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ et dont la composition centésimale est : S, 8.5 ; Cl, 9.5 ; Hg, 82.

J'ai fait l'analyse du produit obtenu et j'ai trouvé les nombres suivants : (I) S, 18.4 ; Cl, 7.8 ; Hg, 71.3 — (II) S, 18.9 ; Cl, 8.9 ; Hg, 71.5.

Ces résultats montrent bien que je n'ai pas affaire au chlorosulfure de Rose. Ils correspondent au composé : $\text{Hg}_2\text{S}^5 \cdot \text{HgCl}_2$ pour lequel, en effet, on a : Hg, 72 ; Cl, 8.5 ; S, 19.4.

Propriétés. — Ce chlorosulfure $\text{Hg}_2\text{S}^5 \cdot \text{HgCl}_2$ est très stable à la température ordinaire, mais il s'altère superficiellement lorsqu'il est exposé pendant plusieurs jours à l'action de la lumière. Il est insoluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis qui le noircissent en le décomposant. L'acide nitrique même fumant est sans action sur lui à froid, mais lorsqu'on le met en contact avec une solution concentrée et alcaline d'hypobromite de sodium, il est complètement détruit, le soufre du chlorosulfure est transformé en sulfate qui reste en solution dans la liqueur et le mercure est précipité à l'état d'oxyde mercurique.

(Travaux faits au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 91. — Sur le sélénure de manganèse cristallisé et sur un oxysélénure; par M. FONZES-DIACON.

Le sélénure de manganèse fondu a été préparé par M. Fabre (1) par l'action des vapeurs de sélénium sur le manganèse chauffé au rouge sombre; cet auteur a également obtenu, par voie humide, un sélénure de manganèse amorphe, gris rougeâtre.

J'ai obtenu ce corps, nettement cristallisé, par voie humide et par voie sèche.

Par voie humide. — L'hydrogène sélénié précipite une dissolution d'acétate de manganèse en donnant, si le courant passe lentement, un sélénure gris noir qui se dépose tout d'abord, puis un sélénure jaune orangé qui forme une deuxième couche, nettement distincte de la première.

Le sélénure gris noir est cristallin, le sélénure jaune est amorphe. Si on additionne la liqueur d'acétate de manganèse d'une petite quantité d'acide chlorhydrique puis qu'on la sature par un courant d'hydrogène sélénié, la précipitation est incomplète, mais

(1) FABRE, *Thèse de doctorat*. Paris, 1886.

au bout d'une ou deux semaines, il s'est formé un précipité cristallin gris noir qui, au microscope, est constitué par de beaux cubes non modifiés.

Ce sélénure, desséché dans l'hydrogène, pour éviter sa facile altération par l'air, répond à la formule $MnSe$.

Les solutions trop fortement acides ne précipitent pas par l'hydrogène sélénié; si la précipitation est effectuée sans précaution on obtient un sélénure de manganèse gris rougeâtre constitué par un mélange du sélénure cristallin noir et du sélénure amorphe jaune orangé.

Par voie sèche. — L'hydrogène sélénié réagit au rouge sombre sur le chlorure de manganèse desséché en donnant du sélénure de manganèse cristallisé.

Les nacelles renferment une masse noire, à surface boursouflée et brillante, tapissée intérieurement de fines aiguilles prismatiques grises, laissant passer une lumière jaune. Ces cristaux, qui répondent à la formule $MnSe$, sont de trop petites dimensions pour qu'on puisse en déterminer la forme cristalline.

On peut encore préparer du sélénure de manganèse cristallisé en réduisant par le charbon, à la haute température du four électrique, un mélange fait dans les proportions d'une molécule de séléniate de manganèse pour quatre de charbon de sucre. Ce mélange, maintenu pendant dix minutes à la température d'un arc électrique de 80 volts et 140 ampères, se transforme en un culot, à cassure cristalline d'un gris brillant, de sélénure de manganèse.

L'action prolongée de cette haute température pendant une demi-heure n'en chasse pas le sélénium.

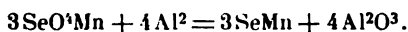
On obtient encore un semblable sélénure en fondant, dans un creuset de charbon pénétrant dans le couvercle d'un four Moissan de façon à le chauffer par sa base, du sélénure de manganèse précipité. Après dix minutes de chauffe sous un courant de 80 volts et 140 ampères, on obtient un culot à aspect métallique, à surface cristalline, se clivant avec la plus grande facilité dans trois directions rectangulaires, en donnant des lamelles grises par transparence et n'agissant nullement sur la lumière polarisée.

Ce sélénure, de formule $MnSe$, est isomorphe avec le sulfure de manganèse obtenu dans les mêmes conditions par M. Mourlot (1).

Enfin j'ai pu préparer du sélénure de manganèse fondu à l'aide d'une méthode assez élégante qui consiste à enlever l'oxygène du séléniate de manganèse par l'aluminium.

(1) MOURLOT, *Thèse de doctorat*, Paris, 1890.

De l'aluminium en poudre est mélangé intimement à du séléniate de manganèse desséché dans les proportions indiquées par la formule :



La poudre ainsi obtenue est introduite dans un creuset et enflammée à l'aide d'un ruban de magnésium, sans qu'il soit nécessaire de la chauffer.

La réaction est excessivement violente, un long jet de flamme s'échappe du creuset et si on le recouvre alors d'un couvercle fortement assujéti, la masse fondue le fait adhérer aux bords du creuset qui, sous la chaleur intense dégagée par la réaction, sont portés au rouge blanc.

Après refroidissement on détache du couvercle et des bords du creuset du séléniure de manganèse fondu à peu près pur, souillé à sa surface par un peu d'alumine.

Si on ne prend pas la précaution, une fois la réaction amorcée, de maintenir fortement le couvercle, toute la masse est projetée en dehors du creuset.

Propriétés. — Le séléniure de manganèse cristallisé, préparé au four électrique, a une densité de 5,59 à 15°.

Il est facilement attaqué par les acides même dilués, l'acide azotique fumant le transforme en sélénite de manganèse.

L'acide chlorhydrique gazeux en déplace facilement SeH_2 .

Réduit en poudre et traité par l'eau oxygénée légèrement chlorhydrique et bouillante, il se transforme en sélénite de manganèse.

Il brûle dans le chlore, à chaud, en donnant Cl_2Mn et SeCl_2 .

Au rouge sombre, dans un courant d'oxygène, il est grillé complètement et laisse un résidu d'oxyde salin de manganèse.

A l'ébullition, l'eau l'attaque lentement.

Oxyséléniure de manganèse. — Quand on veut réduire par l'hydrogène le séléniate de manganèse à haute température, on obtient une poudre verte mélangée de séléniure de manganèse noir; il se dégage en même temps de l'anhidride sélénieux qui se condense dans les parties froides du tube.

Cette poudre verte, grossièrement isolée, se dissout dans l'acide chlorhydrique en laissant dégager SeH_2 ; elle brûle dans l'oxygène en donnant SeO_2 et de l'oxyde salin de manganèse.

C'est un oxyséléniure analogue à l'oxysulfure de manganèse vert qui se forme en réduisant le sulfate de manganèse par l'hydrogène.

N° 92. — Sur un arséniure de nickel; par MM. Albert GRANGER et Gaston DIDIER.

Nous nous proposons de généraliser quelques-unes des réactions employées par l'un de nous pour la préparation de certains phosphures métalliques (1). Nous avons étudié l'action du chlorure d'arsenic sur le nickel et nous avons pu isoler un arséniure nettement défini.

Du nickel, préparé par réduction de l'oxalate de nickel par l'hydrogène, a été chauffé dans un courant de vapeur de trichlorure d'arsenic entraînée par du gaz carbonique. Nous avons élevé progressivement la température jusqu'à ce que l'attaque ait lieu; une fois la réaction commencée, ce qui se produit au voisinage de 600°, nous avons maintenu la température aussi constante qu'il nous a été possible avec une grille à gaz et nous avons évité soigneusement d'atteindre le ramollissement du verre. Dans ces conditions le métal s'est transformé progressivement en arséniure et en chlorure.

Le chlorure qui se forme, recouvrant le nickel d'une couche solide peu perméable, il faut au bout d'un certain temps laver le tout, sécher le produit et recommencer le traitement. En insistant sur l'action du chlorure d'arsenic, la teneur en arsenic s'élève jusqu'à 46,01 0/0; l'analyse montre qu'à ce moment le composé répond à la formule Ni^3As^2 . Calculé pour Ni^3As^2 : Ni, 54,13; As, 45,87 — trouvé: Ni, 54,00; As, 45,83.

Cet arséniure a une composition intermédiaire entre Ni^2As , décrit par Gehlen et Berthier, et l'arséniure naturel NiAs . Wöhler avait signalé un arséniure Ni^3As^2 dans des résidus de préparation du smalt. Cet arséniure était cristallisé en prisines quadratiques, mais il était loin d'être pur; voici qu'elle était sa composition:

Nickel.....	52.70
Arsenic.....	44.05
Fer.....	1.60
Cuivre.....	
Cobalt.....	
Soufre.....	4.65

Le corps que nous avons obtenu rappelle, par son éclat et sa couleur, le corps indiqué par Wöhler; examiné au microscope, il

(1) A. GRANGER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 1086.

a l'éclat métallique et se présente sous forme de grains rougeâtres au milieu desquels on aperçoit des facettes et des pointements cristallins. L'arséniure de nickel Ni^3As^2 a une composition différente du phosphore de nickel préparé dans les mêmes conditions. Le nickel, traité par le chlorure de phosphore, donne un sous-phosphure Ni^2P . Néanmoins les propriétés de cet arséniure peuvent être rapprochées de celles du phosphore Ni^2P ; comme lui, il est décomposable par la chaleur, se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale et est attaqué facilement par le chlore et les alcalis fondus.

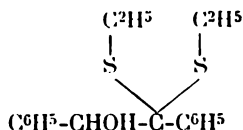
Nous décrirons dans un prochain mémoire, consacré à d'autres arséniures, les méthodes d'analyse qui nous ont permis d'établir leur composition.

N° 93. — Action du mercaptan éthylique sur quelques acétones diatomiques ; par M. B. LLAGUET.

1° *Action sur la benzoïne.* — Le mercaptan éthylique réagit sur la benzoïne en présence des déshydratants, acide chlorhydrique ou chlorure de zinc. Il suffit pour réaliser cette réaction de faire passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange de benzoïne et de mercaptan en excès, ou d'ajouter au mélange du chlorure de zinc fondu et finement pulvérisé.

La transformation en mercaptol est totale dans les deux cas. Le produit solide qu'on obtient après traitement par l'eau, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant sans décomposition à 93-94°.

L'analyse assigne à ce corps la formule



J'ai obtenu, en effet, les résultats suivants, trouvé : C, 67.41 ; H, 6.84 ; S, 19.40 — calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{OS}^2$: C, 67.92 ; H, 6.91 ; S, 20.12.

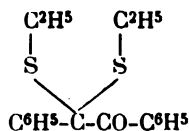
La détermination du poids moléculaire par la méthode de M. Raoult, avec la benzène comme dissolvant, a donné le résultat suivant : trouvé, M, 295 ; calculé : M, 308.

J'ai essayé d'oxyder ce corps dans l'espoir d'obtenir le disulfone correspondant, en employant successivement le permanganate de

potassium et l'acide azotique. Dans les deux cas, il y a eu oxydation et j'ai obtenu un corps légèrement jaunâtre, cristallisant en aiguilles dans l'alcool et fusible à 95°. Ce corps ne renferme pas de soufre et l'analyse montre qu'il est constitué par du benzile, trouvé : C, 79.61 ; H, 4.47 — calculé pour $C^{14}H^{10}O^2$: C, 80.00 ; H, 4.76.

2° *Action sur le benzile.* — Le mercaptan éthylique réagit facilement sur le benzile en présence des déshydratants, acide chlorhydrique et chlorure de zinc. Après traitement par l'eau des produits de la réaction, j'ai obtenu un corps solide blanc, cristallisant dans l'alcool en aiguilles prismatiques et dans l'acide acétique en octaèdres. Ce composé fond sans décomposition à 73-74°.

L'analyse montre qu'il répond à la formule



J'ai obtenu, en effet, les résultats suivants, trouvé : C, 67.57 ; H, 6.51 ; S, 20.72 et 20.37 — calculé pour $C^{18}H^{10}OS^2$: C, 68.35 ; H, 6.32 ; S, 20.56.

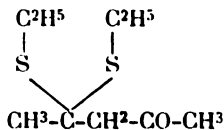
La détermination du poids moléculaire donne, trouvé : M, 312 ; calculé : M, 316.

L'oxydation de ce corps par le permanganate de potassium et l'acide azotique ne fournit pas de disulfone ; elle régénère le benzile.

3° *Action sur l'acétylacétone.* — J'ai fait réagir le mercaptan sur l'acétylacétone. Le produit de la réaction est liquide. Il se décompose à la distillation, même sous pression réduite ; aussi les rendements en produit pur sont-ils relativement faibles.

Le liquide obtenu par distillation dans le vide donne à l'analyse les résultats suivants, trouvé : C, 52.96 ; H, 8.49 ; S, 30.67 et 31.60 — calculé pour $C^9H^{18}OS^2$: C, 52.42 ; H, 8.97 ; S, 31.07.

La détermination du poids moléculaire a donné, trouvé : M, 197 ; calculé : M, 206 ; ce qui correspond à la formule



Ce composé se présente sous la forme d'une huile jaune ambrée,

insoluble dans l'eau, d'une odeur forte et désagréable, bouillant à 180-185° sous la pression de 240 mm., à 179-183° sous la pression de 215 mm. Sa densité à + 13°,5 est 2.008.

Pour m'assurer que ce composé possède encore une fonction cétonique intacte, j'ai fait réagir sur lui le bisulfite de sodium et j'ai pu obtenir une combinaison solide, cristallisée en aiguilles.

L'acétylacétone mercaptol possède encore les propriétés acides de l'acétylacétone d'où il dérive et j'ai obtenu un dérivé sodé sous la forme d'aiguilles blanches, en ajoutant ce mercaptol à une solution alcoolique d'éthylate de sodium.

J'ai essayé enfin d'oxyder le mercaptol, mais je n'ai pu isoler de composé défini des produits de la réaction.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 94. — Sur l'anhydride éthyloxalique; par M. L. BOUVEAULT.

M. Roussel a publié en 1895 (*Bull.*, t. 13, p. 330) un mémoire où il affirme la non-existence des anhydrides mixtes en se basant sur ce que la distillation, même à basse température, dans le vide, les dédouble entièrement en un mélange de deux anhydrides simples. M. Béhal, qui s'est occupé récemment de la même question (*Bull.*, t. 23, p. 73) tout en reconnaissant l'exactitude des expériences de M. Roussel, a montré que les conséquences qu'il en tirait étaient trop absolues.

Il est bien vrai, comme le dit M. Roussel, que les produits obtenus par lui et ses devanciers ne sont pas des composés définis et ne méritent pas le nom d'anhydrides mixtes; mais ce qu'il n'a pas vu, c'est que ce mélange d'anhydrides simples contenait aussi une certaine quantité d'anhydride mixte que la distillation ne dédoublait que peu à peu.

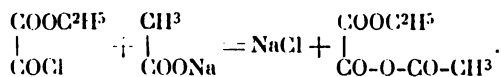
Au contraire, M. Béhal a reconnu qu'il existait, entre le mélange équimoléculaire des deux anhydrides simples et l'anhydride mixte, un équilibre qui varie avec la température; ce qui permet d'expliquer sans difficulté les résultats obtenus par M. Roussel dans ses tentatives de préparation de l'anhydride acétovalérique.

En enlevant par distillation l'anhydride acétique, il rompt l'équilibre qui existait entre les trois anhydrides; pour les rétablir, il faut qu'une nouvelle quantité d'anhydride acétovalérique soit dédoublé. On se trouve dans le cas du chauffage du carbonate de calcium dans une atmosphère indéfinie; il suffit que la tension de dissociation soit sensible pour que la décomposition puisse devenir com-

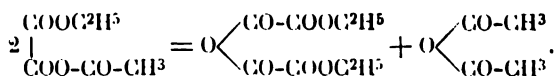
plète. L'équilibre est d'ailleurs assez long à établir, c'est ce qui fait que la première distillation est loin de décomposer tout l'anhydride mixte. A la cinquième distillation, M. Rousset n'avait pas encore séparé les deux anhydrides simples dont les points d'ébullition diffèrent cependant de 70° : la séparation eût été complète dès la seconde distillation, si le produit traité eût été simplement un mélange des deux anhydrides.

Les recherches de M. Rousset ont eu un intérêt assez grand, en ce qu'elles ont démontré la possibilité du dédoublement total d'un anhydride mixte au moyen de la distillation fractionnée et par suite qu'elles ont fourni une méthode permettant d'obtenir les anhydrides simples $R-CO-O-CO-R$, sans qu'on ait besoin d'avoir à la fois le chlorure $R-COCl$ et le sel $R-COOM$. J'ai fait, à l'époque de cette nouvelle méthode, une application assez curieuse. Je m'occupais alors de mes recherches sur le chlorure d'éthylloxalyle et je me proposai de préparer l'anhydride correspondant. Comme l'éthylloxalate de sodium est difficile à obtenir sec, je songeai à le remplacer par l'acétate de sodium, comptant ensuite séparer par la distillation les deux anhydrides provenant de la décomposition de l'anhydride mixte.

J'ai donc fait réagir le chlorure d'éthylloxalyle sur l'acétate de sodium finement pulvérisé, le mélange s'échauffe assez fortement au début, il est cependant nécessaire de chauffer quelque temps au bain-marie pour achever la réaction qui doit être formulée ainsi :



Le produit de la réaction est ensuite repris par l'éther absolu pour séparer le sel marin, la solution étherée est concentrée, puis fractionnée dans le vide. J'ai séparé sans difficulté l'anhydride acétique de l'anhydride éthylloxalique, qui a pris naissance suivant l'équation :



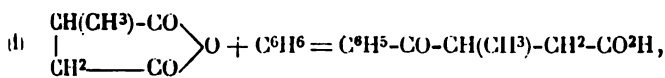
L'anhydride éthylloxalique constitue un liquide incolore, de consistance glycérineuse, bouillant à 135° sous 10 cm. Sa composition est établie par l'analyse. Trouvé : C, 44,30; H, 4,88 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7$: C, 44,04; H, 4,59.

Cet anhydride est très avide d'eau qu'il absorbe en donnant des cristaux d'acide oxalique, il est intéressant en ce qu'il est le seul anhydride dérivé de l'acide oxalique.

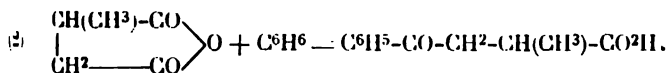
№ 95. — Synthèse de l'acide α -méthyl- β -benzoylpropionique (phénylméthylbutanonoïque) ; par M. T. KLOBB.

Théoriquement, l'action de l'anhydride pyrotartrique sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, peut donner naissance à deux acides différents, suivant que la soudure du noyau benzénique se fera par tel ou tel point de la molécule de l'anhydride :

On aura :



ou bien



En faisant cet essai j'avais pour but de préparer un acide du type $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH(R)-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$, dont aucun n'était connu jusqu'ici, et de faire réagir ultérieurement sur ce corps l'isocyanate de phényle. En fait, c'est l'acide [2] que j'avais déjà obtenu par une autre voie, qui se forme dans ces conditions.

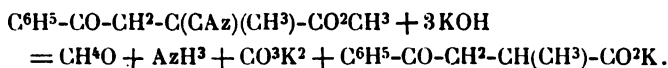
L'anhydride pyrotartrique se prépare aisément d'après Perkin (1), en traitant 100 gr. d'acide pyrotartrique par 120 gr. de chlorure d'acétyle. Une seule distillation m'a donné 60 gr. d'anhydride suffisamment pur, passant en entier entre 240 et 247°.

On chauffe à reflux, au B.-M. 20 gr. d'anhydride, 40 gr. de AlCl_3 et 250 gr. de benzène. Le dégagement d' HCl qui commence déjà à froid se poursuit très régulièrement à l'ébullition et la réaction se termine au bout à 1 h. 1/2 à 2 h. On traite le contenu du ballon, encore chaud par de l'eau, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique : la réaction est très vive, on l'active, vers la fin, si cela est nécessaire, en chauffant au B.-M. de façon à redissoudre tous les produits solides. On sépare au moyen d'une boule à décantation la couche benzénique supérieure à peine colorée, on la filtre et on l'abandonne à cristallisation. L'acide $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^3$ se dépose par

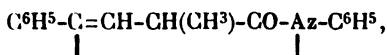
(1) *Transactions chemical Society*, t. 53. La déshydratation par simple distillation de l'acide n'est pas suffisamment nette.

refroidissement en aiguilles blanches groupées en faisceaux; on en obtient encore en distillant à sec le reste du benzène. On purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante; l'acide, assez soluble à 100°, ne se dissout presque pas à froid. 86 gr. d'anhydride ont donné 56 gr. d'acide $C^{11}H^{12}O^3$, parfaitement pur. Le rendement est moins élevé si l'on diminue la proportion de $AlCl^3$.

L'acide phénylméthylbutanonoïque fond à 135-136°; il est identique avec celui qu'on obtient en décomposant par la potasse l'éther méthylphénacylcyanacétique (1).



Les deux acides donnent, en effet, avec l'aniline, à 180°, la même diphénylméthylpyrrolone (F. 128-130°)

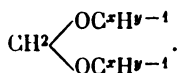


en prismes clinorhombiques dans lesquels $mm = 73^\circ 50'$ et $\beta = 91^\circ 43'$ (et non pas $91^\circ 23'$ comme l'indique par erreur le texte. (*Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 19, p. 396).

(Université de Nancy. École supérieure de pharmacie.)

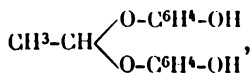
N° 96. — Sur les acétals de phénols; par M. R. FOSSE.

Les acétals de phénols sont bien moins connus que les acétals d'alcools. On a préparé la plupart des acétals méthyléniques de formule :



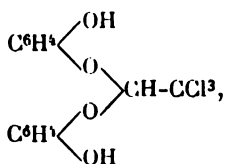
Claisen a obtenu quelques acétals du naphтол β avec les aldéhydes éthylique, benzylique et le chloral.

M. Causse en faisant réagir l'aldéhyde éthylique sur la résorcine en présence d'acide sulfurique dilué a obtenu l'acétal suivant :

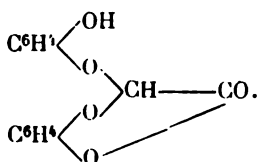


(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 400.

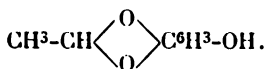
avec le chloral et la résorcine, il a eu l'acétal :



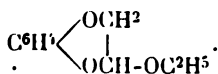
qui, par perte de chlore en présence de l'eau, se transforme en anhydride :



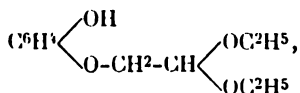
Enfin, avec l'éthanal et le pyrogallol, M. Causse a encore obtenu un acétal de formule :



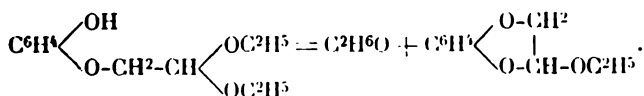
M. Ch. Moureu a obtenu un acétal mixte d'alcool et de phénol, d'un type jusqu'alors inconnu : l'éthoxyléthane-pyrocatéchine



M. Ch. Moureu a préparé cet acétal mixte en partant de la pyrocatéchine monosodée et de l'acétal monochloré $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}_5 \end{array}$ qui ont donné l'oxyacétalphénol

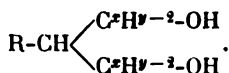


ce dernier, soumis à une température de 210-215° perd de l'alcool, et donne l'éthoxyléthane-pyrocatéchine suivant l'équation :

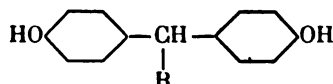


M. R. Fosse a préparé quelques acétals du binaphtol β , le méthylène, l'éthylidène, le benzylidène binaphtols.

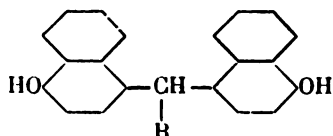
Lorsqu'on fait réagir les aldéhydes sur les phénols soit en présence d'acides, soit en présence de déshydratants, on n'obtient pas en général, d'acétal; mais les produits de condensation biphénoliques de Baeyer, répondant à la formule :



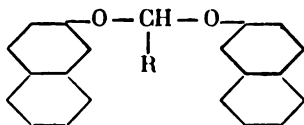
Les atomes de carbone qui se soudent avec le (CH)^{III} aldéhydique sont considérés comme étant en position para vis-à-vis des OH, suivant le schéma



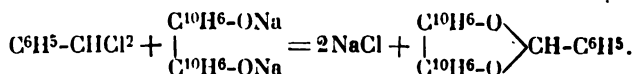
Cette hypothèse se trouve confirmée par Claisen, dans le cas des naphthols. Les produits de condensation des aldéhydes et du naphtol α donnent des corps biphénoliques, la position para étant libre.



Avec le naphtol- β dont la position para est prise, Claisen obtient des acétals



Ayant obtenu facilement les acétals du binaphtol- β par double décomposition entre les chlorures aldéhydiques et le binaphtolate sodique suivant l'équation :



Je me suis proposé de préparer par ce procédé les acétals qui ne sont pas connus.

Tawildarow a obtenu des traces d'acétal ordinaire par l'action du bromure d'éthylidène sur l'éthylate de sodium.

Action du chlorure d'éthylidène sur le phénol.

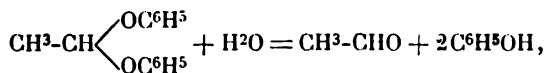
Préparation de l'acétal du phénol, éthènedioxy-diphényle non symétrique. — On a obtenu ce corps en chauffant en tubes clos à 120° une molécule de chlorure d'éthylidène, 2 mol. de phénol, un peu plus de 2 mol. de potasse en solution aqueuse. On ajoute au mélange un peu d'alcool pour dissoudre en partie le chlorure d'éthylidène. A l'ouverture des tubes, on constate parfois un peu de pression due à de l'éthylène chloré. Le contenu des tubes est agité avec de la soude, et la partie insoluble est dissoute par agitation avec de l'éther. Ce dernier, séché, puis chassé, abandonne une huile qu'on rectifie dans le vide. Il passe d'abord un peu de phénol, puis la température s'élève en un point fixe jusqu'à la fin. Cette dernière portion rectifiée à nouveau se présente sous forme d'une huile légèrement ambrée, insoluble dans l'eau.

Ce corps est bien l'acétal du phénol $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ ainsi que le démontrent l'analyse, la cryoscopie et la saponification.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2555; CO², 0^{gr},73405; H²O, 0^{gr},145 — soit en centièmes, trouvé : C, 78.36; H, 6.30 — théorie pour C¹⁴H¹⁴O² : C, 78.50; H, 6.54.

Cryoscopie. — Benzène, 32^{gr},13; matière, 1^{gr},443; abaissement, 1°,1 — trouvé, M, 200 — calculé pour C¹⁴H¹⁴O²; M, 214.

Saponification. — En chauffant ce corps avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en aldéhyde et en phénol :



tout comme les acétals d'alcools.

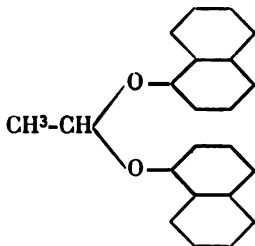
Caractérisation de l'aldéhyde. — Dans un ballon à distiller, relié à un réfrigérant, on a placé une petite quantité d'acétal et de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs dégagées possèdent l'odeur de l'aldéhyde, elles recolorent la fuchsine décolorée par SO².

Caractérisation du phénol. — En distillant une partie du contenu du ballon, on obtient un liquide mêlé de gouttelettes huileuses à forte odeur phénolique, par l'eau bromée on obtient un précipité volumineux, qui séché et sublimé entre deux verres de montre, donne des aiguilles fondant à 93° et qui correspondent au tribromophénol (point de fusion 95°).

Propriétés de l'acétal. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré, possédant une odeur aromatique non désagréable. Il est insoluble dans l'eau, dans les alcalis, soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther. Refroidi dans un mélange de glace et de sel il s'épaissit, mais sans cristalliser au bout d'une heure. Il se solidifie dans le chlorure de méthyle. Il fond à $+10^{\circ}$. Il est entraînable par la vapeur d'eau. Il bout à $174-176^{\circ}$ sous 27 mm.

Action du chlorure d'éthylidène sur le naphтол-α.

Préparation de l'acétal éthylidénique du naphтол-α, éthène-α-di-oxydinaphtyle



— On a obtenu ce corps en chauffant en tube clos à 120° , soit une solution alcoolique de $2^{\text{gr}},3$ de sodium, $14^{\text{gr}},5$ de naphтол-α et 5 gr. de chlorure d'éthylidène, soit une solution aqueuse de 2 mol. de potasse, 2 mol. de naphтол-α, 1 mol. de chlorure d'éthylidène, additionnée d'alcool pour dissoudre ce dernier.

Le produit de la réaction étendu d'eau et additionné de soude, laisse déposer une matière pâteuse rouge foncé. On dissout cette dernière dans l'alcool, on ajoute du noir animal et on soumet longtemps à l'ébullition jusqu'à décoloration complète. Par filtration et refroidissement, on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 117° .

L'analyse et la saponification font voir que c'est bien l'acétal du naphтол $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{cases} \text{OC}^{\text{10}}\text{H}^7 \\ \text{OC}^{\text{10}}\text{H}^7 \end{cases}$.

Analyse. — Matière, $0^{\text{gr}},2396$; CO_2 , $0^{\text{gr}},729$; H_2O , $0^{\text{gr}},2235$ — soit en centièmes, trouvé : C, 84.09; H, 5.72 — théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 84.07; H, 5.73.

Saponification. — On a chauffé avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau comme pour l'acétal du phénol et on a obtenu de l'aldéhyde et du naphтол-α.

Caractérisation de l'aldéhyde. — Les premières gouttes prove-

nant de la distillation du mélange possèdent l'odeur d'aldéhyde et recolorent la fuchsine décolorée par SO_2 .

Caractérisation du naphthol- α . — En poussant plus loin la distillation, il passe avec de l'eau des gouttelettes huileuses qui se solidifient dans le réfrigérant. Cette matière possédant l'odeur caractéristique du naphthol- α est soluble dans les alcalis, se colore en violet foncé par l'hypobromite de sodium et présente le point de fusion du naphthol- α .

Propriété de l'acétal. — Il fond à 117° , il est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

N° 97. — Action du chlorure d'éthylidène sur les crésols et la résorcine; par MM. R. FOSSE et J. ETTLINGER.

Préparation de l'acétal éthylidénique de l'orthocrésol, éthènedioxyorthodicrésyle non symétrique $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_4\text{-CH}_3 \\ \text{OC}^6\text{H}_4\text{-CH}_3 \end{smallmatrix}$. — On a chauffé en tube clos à 120° 2 mol. d'orthocrésol pur, 2 mol. de potasse en solution aqueuse, 1 mol. de chlorure d'éthylidène, additionné d'alcool, pour dissoudre en partie ce dernier.

Le produit de la réaction additionné de potasse et d'eau a été épuisé par l'éther. Ce dernier séché et distillé abandonne une huile d'odeur spéciale qui a été rectifiée plusieurs fois dans le vide. On obtient alors une huile incolore passant de $180\text{-}185^\circ$ vers 27 mm. ou à $173\text{-}175^\circ$ vers 16 mm. L'analyse, la saponification, et la cryoscopie font voir que c'est bien l'acétal éthylidénique de l'orthocrésol.

Analyse. — Matière, $0^\circ, 220$; CO_2 , $0^\circ, 636$; H_2O , $0^\circ, 142$ — soit en centièmes, trouvé : C, 78.84; H, 7.2 — théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 79.33; H, 7.52.

Cryoscopie. — Matière, $0^\circ, 5717$; benzène, 46.73; abaissement, 0.26. — Trouvé : M, 235. — Théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^2$: M, 242.

Saponification. — Dans un ballon à distiller relié à un réfrigérant, on a placé une petite quantité d'acétal et de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs possèdent l'odeur de l'éthanal; en les recevant dans un tube contenant de la fuchsine décolorée par SO_2 , la fuchsine se recolore.

On distille quelques grammes de liquide et on obtient des gouttelettes huileuses à odeur de crésol, colorant en bleu le chlorure ferrique.

Propriété. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré inso-

luble dans l'eau, les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Refroidi dans le chlorure de méthyle liquide, l'acétal se prend en une masse blanche qui fond vers $+12^{\circ}$. Il possède une odeur légèrement créosotée.

Action du chlorure d'éthylidène sur le paracrésol. Préparation de l'acétal éthylidénique du paracrésol, éthène-paradioxydi-crésyle $\text{CH}^3\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — On a chauffé en tube clos à 120° , 2 mol. de paracrésol, 2 mol. de potasse en solution aqueuse, 1 mol. de chlorure d'éthylidène additionné d'un peu d'alcool. Le contenu des tubes a d'abord été agité avec de la potasse et de l'eau, puis la matière insoluble a été rassemblée et dissoute au moyen de l'éther. La portion étherée, décantée et séchée, a abandonné par distillation une matière huileuse. Celle-ci a été rectifiée plusieurs fois dans le vide. On a recueilli la portion bouillant à $200-204^{\circ}$ vers 27 mm.

Ce corps est bien l'acétal du paracrésol, l'analyse, la cryoscopie et la saponification le démontrent.

Analyse. — Matière, $0^{\text{gr}}, 2385$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 590$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1595$. — Trouvé : C, 78.80; H, 7.43; théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}_2$: C, 79.34; H, 7.52.

Cryoscopie. — Matière, $0^{\text{gr}}, 701$; benzène, $47^{\text{gr}}, 4$; abaissement, 0.31. — Trouvé : M, 226; théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}_2$: M, 242.

Saponification. — Une petite quantité d'acétal, placée dans un ballon à distiller relié par un réfrigérant et distillée avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, donne d'abord de l'aldéhyde, reconnu à son odeur et à son action sur la fuchsine décolorée par SO_2 ; puis, en continuant la distillation, on recueille un liquide surmonté de gouttelettes huileuses, présentant l'odeur du crésol, solubles dans les alcalis et colorant le chlorure ferrique.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré, à odeur rappelant un peu la créosote, insoluble dans l'eau et les alcalis; soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Refroidi dans le chlorure de méthyle, il se prend en masse fondant de 15 à 17° .

Action du chlorure d'éthylidène sur la résorcine. — Dans l'intention d'obtenir l'acétal éthylidénique de la résorcine de formule $\text{CH}^3\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}^4$, nous avons chauffé en tube clos à 120° en solution aqueuse, 2 mol. de potasse, 1 mol. de résorcine, 1 mol. de chlorure d'éthylidène.

Le produit de la réaction est entièrement soluble dans les alcalis, cette solution alcaline acidulée donne un abondant précipité légè-

1, l'éther. 2, le
liquide. 3, l'acide
2. Il possède

sol. Préparé
bénéparadiol

tube clos et

aqueuse, 12

cool. Le car

et de l'eau

un moyen de

abandonné par

de plusieurs

à 200-201

la cryos

0-1.170

2. C. 70

abaissement

212.

lucide dans

vec de l'ac

ne d'absor

r la fusio

ou resque

tant l'ode

e ferrug

ambre

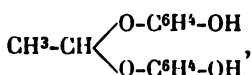
20. 11

17.

17.

rement coloré en jaune. Cette matière se décompose sans fon vers 300° au bloc Maquenne. Ce corps est identique à celui obt par M. Causse, en chauffant une solution aqueuse de résorcine d'aldéhyde, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. Pour identifier ce corps avec celui de M. Causse, nous avons p paré l'acétate par l'action de l'anhydride acétique à 150° en t dos, nous avons obtenu une substance qui, après lavage à l'é et cristallisation, fond à 285-286° (point de fusion de M. Causse, 28). L'analyse donne : matière, 0^{gr},1215; CO₂, 0^{gr},2915; H₂O, 0^{gr}, — soit en centièmes : C, 65.35; H, 5.60. Ce sont des nomb voisins de ceux trouvés par M. Causse. L'identité est donc montrée.

M. Causse représente le produit qu'il a obtenu par l'action l'éthanal sur la résorcine par la formule



qui exige pour le carbone 65.45, et l'H, 5.45.

En chauffant cet acétal avec de la soude en tube clos, M. Cau l'a dédoublé en résorcine.

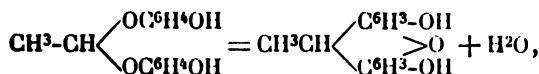
Action de l'acide sulfurique dilué. — Nous avons essayé de ponifier ce corps, espérant obtenir comme pour les acétals (nous avons préparés, l'aldéhyde et le phénol.

On a introduit dans un ballon à distiller relié à un réfrigér une petite quantité de matière et de l'acide sulfurique dilué deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs recueill n'ont pas donné la réaction de Schiff.

En chauffant avec de l'acide sulfurique dilué en tube clos, n'obtient pas non plus d'aldéhyde.

Dans les deux cas il se forme une matière rouge, soluble d les alcalis.

Il est possible que le (CH)^{III} sous l'influence de l'acide vienne souder au noyau suivant l'équation

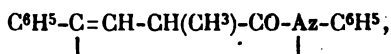


nous nous proposons de vérifier cette transformation.

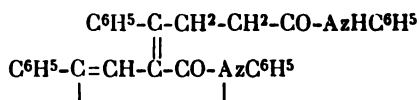
(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

N° 98. — Action de l'isocyanate de phényle et de l'aniline sur quelques acides γ -cétoniques (II); par M. T. KLOBB.

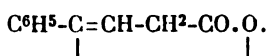
J'ai montré dans un travail précédent (1) que lorsqu'on cherchait à produire l'anilide de l'acide $C^6H^5-CO-CH^3-CH(CH^3)CO^2H$, (méthylphénylbutanonoïque) une partie de cette anilide se convertissait, au cours de la préparation, en un anhydride interne



du groupe des pyrrolones. L'acide $C^6H^5-CO-CH^3-CH^3-CO^2H$ qui ne diffère du précédent que par CH^3 en moins donne une réaction plus complexe; il se produit dans ce cas, non pas une pyrrolone, mais un corps coloré d'un poids moléculaire double auquel j'ai assigné provisoirement la formule de constitution :



J'ai tenté depuis de préparer la pyrrolone de cet acide en partant de la phénylbuténolide de R. Fittig (2)



Le résultat a été négatif. Après 2 heures de chauffe en tube scellé à 160° de 4 gr. de cette olide avec la quantité théorique d'aniline, j'ai constaté qu'elle s'était transformée quantitativement en anilide fusible à 145° . Ce résultat est à rapprocher de la transformation de cette même lactone en amide sous l'influence de AzH^3 alcoolique, observée par Biedermann (3) tandis que les éthers de l'acide phénylbutanonoïque ont donné dans les mêmes conditions à M. Kugel (4) des dérivés colorés d'une constitution plus complexe.

J'ai étendu ces réactions à quelques autres acides de constitution semblable.

Acide tolylbutanonoïque $CH^3-C^6H^4-CO-CH^3-CH^3-CO^2H$.

J'ai préparé cet acide au moyen de l'anhydride succinique, du

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 19, p. 389.

(2) *Annales de Liebig*, t. 299, p. 17.

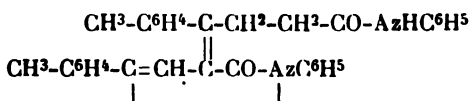
(3) *Berichte de Berlin*, t. 24, p. 4077.

(4) *Annales de Liebig*, t. 299, p. 50.

toluène, et de AlCl_3 , suivant Bürcker (1) mais en simplifiant le mode opératoire, ainsi que je l'ai indiqué pour l'acide phénylbutanonoïque (2). Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, il fondait vers 125° . Claus donne 127° .

On chauffe au réfrigérant ascendant molécules égales d'acide bien pulvérisé et de carbanile. Lorsque le dégagement de CO^2 correspondant à la formation de l'anhydride acide est terminé ($100-110^\circ$), on pousse graduellement jusque 210° . Entre 165 et 210° on observe un nouveau départ de CO^2 . La réaction terminée, on reprend le produit visqueux jaune-brun par l'alcool bouillant; par refroidissement, on obtient un dépôt coloré A et une solution B. En faisant cristalliser A une seconde fois dans l'alcool, puis dans le benzène à chaud avec addition de ligroïne, on obtient de belles aiguilles jaune d'or qui fondent à 204° . L'analyse a montré que ce corps répond à la formule $\text{C}^{34}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^2$. Théorie : C, 81.92; H, 6.01; Az, 5.62 — trouvé : C, 81.88; H, 6.6; Az, 5.69.

A cause de la couleur et de l'élévation du point de fusion, on peut admettre, par analogie, que ce dérivé est l'homologue supérieur de celui que donne l'acide phénylbutanonoïque, et on peut écrire sa formule de constitution :



Pour l'analyse, il ne faut pas sécher le corps au delà de 80° . A 100° , en effet, déjà, il commence à se colorer un peu plus, et son point de fusion s'abaisse progressivement jusqu'à 200 et 195° .

Quant à la solution B, on peut en tirer, quoique péniblement, une petite quantité d'anilide. On évapore à sec, on reprend par le benzène froid qui laisse insoluble un produit peu coloré C, et on précipite par de la ligroïne; la masse visqueuse qui se sépare cristallise au bout de quelques jours. On la traite par du benzène froid qui enlève des produits colorés et l'on joint le résidu au produit C. Finalement on fait cristalliser dans l'alcool; l'anilide se sépare en petits feuillettes blancs nacrés qui fondent à 147° . L'analyse a donné, trouvé : Az, 5.5 — calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$: Az, 5.24.

Chauffée au delà de son point de fusion, cette anilide se colore en violet, comme l'homologue inférieur; elle est très soluble dans l'alcool.

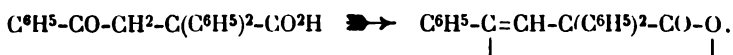
(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 449.

(2) *Ibid.*, t. 47, p. 583; 1897.

Acide triphénylbutanonoïque $C^6H^5-CO-CH^2-C(C^6H^5)^2-CO^2H$.

Cet acide s'obtient aisément en partant du benzile et de l'acétophénone, suivant les indications de Japp et Klingemann (1). En le faisant cristalliser dans l'alcool, on obtient des lamelles plates fondant à 182-184° comme l'indiquent les auteurs. Du sein du toluène, au contraire, il se sépare des cristaux assez volumineux, qui fondent à 168° et retiennent une certaine quantité de solvant. Chauffés en effet quelque temps à 120°, ils deviennent opaques, et reprennent le point de fusion 182-184°.

Si l'on chauffe 1 mol. d'acide avec 2 mol. de carbanile, on observe entre 90 et 100° un abondant dégagement de CO^2 . En continuant l'action de la chaleur, le contenu du ballon devient plus fluide, et, entre 210 et 215° CO^2 se dégage de nouveau, mais plus lentement, et sans qu'on puisse saisir nettement la fin de la réaction. On reprend par l'alcool chaud qui dissout le tout et abandonne par refroidissement un mélange d'aiguilles blanches qui fondent, les unes vers 110°, les autres vers 230°. On les sépare facilement au moyen du chloroforme froid qui ne dissout que les premières. Après une série de cristallisations dans l'alcool, on isole finalement de la carbanilide (F. 235°) et de la *triphénylbuténolide* (F. 115°) déjà obtenue par Japp et Klingemann, qui lui assignent le point de fusion 117-118°. Le résultat est le même si, au lieu de chauffer jusqu'à 210°, on s'arrête à 100-110°. L'action de l'isocyanate se borne donc ici à la première phase, la formation de l'anhydride acide :



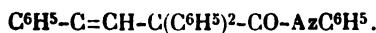
J'ai vérifié d'ailleurs, à titre de confirmation, que cette olide, chauffée à 210° avec de la carbanilide, brunissait, mais sans donner ni aniline, ni pyrrolone.

Action de l'aniline. — On chauffe, en tube scellé, à 180-200° 12 gr. d'acide avec 3^{gr},4 d'aniline (2); au bout de 6 heures, la réaction est terminée. A l'ouverture du tube, on ne constate aucune pression. Le produit épais, amorphe, est repris par l'alcool bouillant; par refroidissement, il se dépose des paillettes hexagonales irisées, qui présentent les plus vives couleurs sous les nicols

(1) *Journ. of the chemical Society Transactions*, 1890, p. 662.

(2) A 150-160° il faudrait chauffer pendant près de 24 heures.

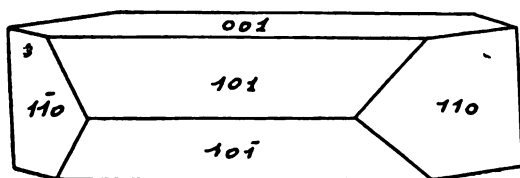
croisés. Après recristallisation le corps pur fond à 133-134°. C'est la tétraphénylpyrrolone-1.3.3.5



Analyse.—Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{21}\text{AzO}$: C, 86.82 ; H, 5.42 ; Az, 3.61 —trouvé : C, 87.08 ; H, 5.81 ; Az, 3.59.

Ce corps est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels, sauf la ligroïne. C'est le seul produit qui se forme dans cette réaction, et le rendement est très satisfaisant. J'ai fait réagir aussi l'aniline sur de la triphénylbuténolide préparée suivant Japp et Klingemann (1). On a chauffé à 150-190° pendant 18 heures 10 gr. d'olide avec 3^{gr},20 d'aniline. Le contenu du tube cristallise presque aussitôt lorsqu'on le reprend par l'alcool ; c'est encore de la tétraphénylpyrrolone. Si l'on se rappelle que, dans les mêmes conditions (2), la phénylbuténolide de Fittig donne uniquement de l'anilide, alors que dans le cas présent, il ne s'en forme point du tout, l'on voit que la fermeture de la chaîne est singulièrement facilitée par la présence des groupes substituants C^6H^5 .

Forme cristalline. — La tétraphénylpyrrolone donne des cristaux de trois sortes. Du sein du benzène, il se dépose par évaporation spontanée de beaux cristaux isolés fusibles à 115°, et qui retiennent 1 mol. de solvant (perte de poids à 110°, puis à 115° :



trouvé, 17.2 ; calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{21}\text{AzO} + \text{C}^6\text{H}_6$, 16.3). M. Chevallier, chef des travaux à la Faculté des sciences de Nancy, a déterminé ces cristaux, ainsi que ceux dont il est question plus loin. Ils ne s'effleurissent que lentement à l'air. Leur forme est celle d'un prisme clinorhombique de 85°42' avec $\beta = 91^\circ 36'$. Relation axiale :

$$a : b : c = 1,0784 : 1 : 1,955.$$

Les faces observées sont (001), (101), ($10\bar{1}$), (110), soit p , o^1 , a^1 , m .

(1) *Loc. cit.*

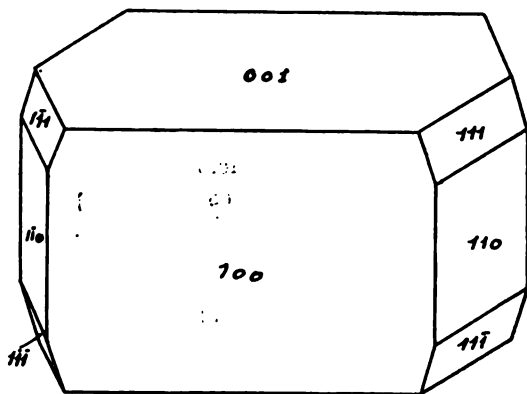
(2) Voir plus haut.

Les faces a^1 sont peu fréquentes. Les cristaux sont généralement aplatis suivant la base :

	Arcs mesurés.	Arcs calculés.
(001) (101).....	47°08'	47°04'
* (001) ($\bar{1}01$).....	48 50	"
(101) ($\bar{1}0\bar{1}$).....	84 02	84 06
* (110) ($\bar{1}10$).....	85 42	"
(110) ($\bar{1}\bar{1}0$).....	94 18	94 18
* (110) (001).....	88 55	"
(110) (00 $\bar{1}$).....	91 05	91 05
(110) (101).....	59 57	59 42
(110) ($\bar{1}0\bar{1}$).....	"	60 03

Les angles marqués d'un astérisque ont servi au calcul des dimensions de la forme primitive.

En l'absence du benzène, la tétraphénylpyrrolone cristallise à l'état de pureté, et est *dimorphe*. Si l'on dissout dans l'alcool ou dans l'éther les lamelles hexagonales fondant à 133-134° et qu'on laisse le dissolvant s'évaporer lentement, on obtient des prismes qu'un examen attentif permet de séparer mécaniquement. Les uns, dérivant du système clinorhombique, fondent comme les lamelles primitives, à 133-134°; les autres, beaucoup moins nombreux sont des prismes réguliers à six pans, généralement courts et trapus, et fondent 10° plus bas, soit à 123-124°. L'analyse élémentaire montre que les prismes hexagonaux ont bien la composition de la tétraphénylpyrrolone. Calculé pour $C^{28}H^{21}AzO$: C, 86.82; H, 5.42 — trouvé : C, 86.82; H, 5.85.



Voici la description de la forme clinorhombique.

Prisme de $58^{\circ}30'$. $\beta = 112^{\circ}07'$. Relation axiale :

$$a : b : c = 1,9274 : 1 : 3,3007.$$

Faces observées (001), (100), (110), (111), ($11\bar{1}$); soit p , h^1 , m , $d^{1/2}$, $h^{1/2}$. On voit sur la figure que la base et les faces h^1 sont dominantes.

	Arcs mesurés.	Arcs calculés.
* (001) (100).....	67°53'	"
(001) ($\bar{1}00$).....	112 07	112°07'
* (100) (110).....	60 45	60 45
(110) ($\bar{1}10$).....	121 30	121 30
(110) ($\bar{1}\bar{1}0$).....	58 30	58 30
* (001) (111).....	64 20	"
(001) ($\bar{1}10$).....	79 20	79 24
(110) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).....	16 48	16 31

Quant aux cristaux hexagonaux, on ne peut déterminer les dimensions de la forme primitive, puisqu'ils se réduisent à la base et aux six faces du prisme.

Un semblable dimorphisme, fait toujours rare en lui-même, a précisément été observé par Tutton, qui a fait une étude optique et cristallographique très complète des pyrrolones de Japp et Klingemann (1). Entre les deux variétés dimorphes, il y a, dans chaque cas, une différence de quelques degrés dans les points de fusion. Le passage de l'une à l'autre forme se fait aussi par simple cristallisation sans qu'on puisse assigner de lois au phénomène. Je n'ai pas eu assez de substance à ma disposition pour voir, si avec la tétraphénylpyrrolone, la transformation était réversible.

Acide diphénacylacétique ($C^6H^5-CO-CH^3$) $_2$ CH-CO ^{2} H.

Pour le préparer, le mieux est de chauffer pendant 12 heures au B.-M. 35 gr. d'éther diphénacylcyanacétique (2) avec 300 cc. d'une solution normale de potasse (quantité théorique). Le dédoublement est plus net qu'avec un excès d'alcali, ainsi que je l'avais indiqué d'abord. On précipite par SO^4H^2 étendu l'acide formé qui prend d'abord la forme visqueuse, après solidification, on le fait recristalliser deux fois dans le benzène bouillant. Le rendement atteint les $2/3$ du chiffre théorique. L'acide se sépare de C^6H^6 en aiguilles blanches efflorescentes renfermant 1 mol. de carbure (perte 0/0 à

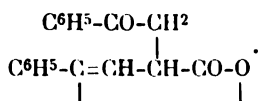
(1) *Journ. of the chemical Society Transactions*, 1890, p. 714.

(2) *And. Chim. Phys.*, 1897, t. 10, p. 177.

100°, — 19.2; calculé, 20.8). Après cristallisation dans l'alcool le corps fond régulièrement à 132-133°.

Action de l'isocyanate à 100°. — Avec molécules égales d'acide et de carbanile, la réaction n'est pas bien nette; il faut pour 1 mol. d'acide prendre 1,5 à 2 mol. d'isocyanate, et répartir uniformément ce dernier dans la masse pour éviter les réactions irrégulières. A 80-90°, le dégagement de CO² est très rapide et se termine nettement. On broie à plusieurs reprises la masse refroidie avec de la ligroïne chaude pour enlever l'isocyanate en excès. Tantôt le produit de la réaction est à peine coloré, tantôt il est presque noir. Dans tous les cas, après le traitement à la ligroïne, on fait bouillir le tout avec du benzène à plusieurs reprises; de la carbanilide insoluble, reste sur le filtre, et la solution benzénique abandonne des feuillets blancs légers, qui, après de nouvelles cristallisations dans ce même dissolvant bouillant, finissent par fondre à 162°. On peut aussi purifier avec du nitrobenzène. L'analyse conduit à la formule C¹⁸H¹⁴O³ qui diffère de celle de l'acide par H²O en moins. Théorie pour C¹⁸H¹⁴O³ : C, 77.69; H, 5.03 — trouvé : C, 77.01 et 77.36; H, 5.37.

Un essai cryoscopique dans le nitrobenzène a donné : substance : 0,997. Solvant : 40,40. Abaissement : 0°,72. D'où M = 242. Théorie 278. On ne peut pas opérer sous des concentrations plus fortes, à cause du peu de solubilité. Il résulte de ces chiffres que l'anhydride obtenu dérive de 1 mol. d'acide seulement, et par conséquent n'est autre que l'olide :



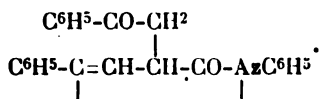
Cette lactone est presque insoluble dans l'alcool.

Bouillie avec de la potasse à 10 0/0 elle s'y dissout rapidement la liqueur alcaline est rouge-brun. Après 6 heures de chauffage : bain-marie on a acidulé : le précipité visqueux obtenu, purifié (après solidification complète) par cristallisation dans C⁶H⁶ a donné de l'acide diphénacylacétique fondant, comme celui dont on est parti, à 132-133°.

Action de l'isocyanate à 200°. — La lactone formée d'abord se décompose, mais on ne peut rien tirer du produit de la réaction sauf un peu de carbanilide non altérée.

Action de l'aniline. — On chauffe pendant 6 heures à 150-17

en tube scellé, 14^{gr} 8 acide et 4,6 aniline. (Dans une opération où la température s'était élevée accidentellement jusqu'à 200° le produit s'est décomposé.) Le contenu du tube est amorphe, presque solide, peu coloré; on le dissout dans environ 150 gr. d'alcool chaud. Après 48 heures, on sépare les cristaux incolores formés et on les purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool; ils se présentent alors sous la forme d'aiguilles blanches très légères, réunies en faisceaux et fondant à 140°. L'analyse de ce dérivé correspond à la formule d'une 1.5-diphényl, 3-phénacetylpyrrolone



Analyse. — Trouvé : C, 81.26; H, 5.5; Az, 4.32 — calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{19}\text{AzO}^2$: C, 81.58; H, 5.37; Az, 3.96.

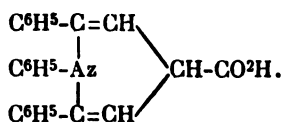
Très soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, il est moins soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Traitées par le sodium et l'alcool amylique, les pyrrolones méthylées, éthylées à l'azote fixent 2 atomes d'hydrogène et se changent en *pyrrolidones* (1). J'ai réduit 2 gr. de mon dérivé par ce moyen, mais sans pouvoir obtenir aucun corps cristallisable.

Le rendement en phénacetylpyrrolone est toujours faible; on peut en obtenir 2 gr. par opération. La solution alcoolique d'où elle se dépose, de couleur rouge brun, ne fournit le plus souvent, lorsqu'on l'abandonne à elle-même qu'un magma brun. Cependant dans trois opérations sur six, il s'est déposé une petite quantité de cristaux rhombiques rouges de la couleur de l'acide chromique. Ce corps est azoté. Le dosage du carbone et de l'hydrogène a donné (l'azote n'a pu être dosé, faute de matière), trouvé : C, 80.87; H, 5.31, 5.37 et 5.39 — Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{19}\text{AzO}^2$: C, 81.58; H, 5.37. Ces chiffres correspondent à 2 mol. d'anilide moins 2 mol. d'eau.

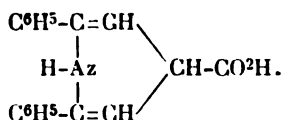
La couleur de ce dérivé, son mode de formation et son analyse permettent donc de le classer à côté des corps colorés que donnent les acides phényl- et tolyl-butanonoïques. Mais il jouit en outre de la propriété remarquable de se transformer partiellement *par simple cristallisation dans un dissolvant*, en autre corps incolore, à réaction acide. A cause de la symétrie de la molécule, on prévoit

1; JAPP et KLINGEMANN, *loc. cit.*

bien l'existence d'un acide hydropyridique, métamère de la pyrrolone, qui pourrait se former ici :



Précisément Paal (1), en chauffant en tube scellé de l'acide diphénacylacétique avec de l'ammoniaque a obtenu un acide diphénylhydropyridique du même type :



Le corps rouge se sépare de ses solutions en cristaux d'une grande netteté, pouvant atteindre 2 millim. (2). On peut le porter à 100° sans altération. Au delà, il brunit, se boursouffle et finit par fondre au-dessous de 300° en un liquide noir. Dissous dans une petite quantité d'alcool bouillant il laisse déposer, *d'abord des aiguilles blanches*, sublimables, à réaction acide et fondant nettement à 280°, *puis des cristaux rouges non altérés*. Le même dédoublement se produit au sein de l'acide acétique cristallisable.

Je me propose d'étudier cet acide, lorsque j'en aurai une quantité suffisante à ma disposition.

De ce travail et de celui qui précède (p. 511), on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les acides γ -cétoniques considérés se transforment en présence du carbanile, en anhydrides acides, anilides et *pyrrolones*;

2° Cependant, lorsque l'anhydride acide est une olide, celle-ci ne réagit plus ultérieurement sur la diphénylurée comme les anhydrides normaux, ou à chaîne ouverte, étudiés par M. Haller (3). Il faut alors avoir recours à l'aniline ;

3° Lorsque ces acides renferment 2 groupes CH^3 non substitués, il se forme en outre des corps colorés jaunes ou rouges provenant

(1) *Berichte de Berlin*, 1887, p. 1756.

(2) D'après M. Chevalier ces cristaux appartiennent au système triclinique mais quelques-unes des faces sont trop petites pour être mesurées et il n'a pas été possible de calculer la relation axiale.

(3) HALLEN, *Comptes rendus*, 1892 et 1893.

de la déshydratation de plusieurs molécules d'anilide. Dans ce cas l'anilide, ou même la pyrrolone peuvent manquer complètement (1).

(Université de Nancy. École supérieure de pharmacie.)

N° 99. — Sur les combinaisons des matières colorantes basiques avec les matières colorantes acides; par M. A. SEYEWETZ.

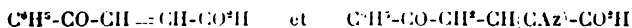
On savait que certaines matières colorantes acides, notamment celles ayant un caractère acide très marqué, comme les dérivés nitrés, étaient susceptibles de former avec les colorants basiques des combinaisons peu solubles dans l'eau, mais l'étude générale de ces combinaisons, tant au point de vue de leur composition chimique qu'à celui de la nature des groupements acides ou basiques susceptibles de se salifier respectivement dans les couleurs mises en présence, n'avait pas été entreprise jusqu'à ce jour.

J'ai remarqué que la précipitation des matières colorantes acides par les colorants basiques avec formation d'une combinaison saline définie peu soluble dans l'eau était générale, pourvu que parmi les deux composés mis en présence, l'un d'eux seulement ait un caractère franchement acide ou basique.

Ainsi, une matière colorante à caractère basique fort telle que : l'auramine, la fuchsine, etc., formera des combinaisons peu solubles dans l'eau avec la plupart des colorants acides, même si ces derniers ont un caractère acide très faible. De même les colorants ayant des propriétés acides très marquées, tels que les nitro-phénols, les matières colorantes sulfoniques donneront des combinaisons salines peu solubles dans l'eau avec la plupart des colorants à fonction basique, même si cette dernière est très atténuée. Ces propriétés sont si générales qu'on peut même former une combinaison qui se précipite dans l'eau, en mélangeant les solutions aqueuses d'un colorant basique tel que la fuchsine, et de son sulfo-conjugué, la fuchsine S.

Je me suis proposé de déterminer d'une part, quels étaient les

1: Les acides benzoylacrylique et phénylbutanonique cyané



essays également, n'ont donné, soit avec l'aniline, soit avec l'isocyanate, que les produits bruns incristallisables. Pour le second de ces acides voir *Ann. Chim. Phys.*, 1897, t. 40, p. 184.

groupements susceptibles de se salifier entre eux dans la réaction des colorants acides sur les matières colorantes basiques et d'examiner, d'autre part, si la présence des chromophores était indispensable pour que ces groupements substitués dans d'autres composés organiques puissent se salifier entre eux et fournir des combinaisons peu solubles dans l'eau.

Afin d'étudier l'influence des chromophores respectifs des colorants mis en présence, sur la formation de ces combinaisons, j'ai essayé de faire réagir d'une part : les composés acides non colorants les plus divers sur les colorants basiques les plus énergiques ; d'autre part, les matières colorantes ayant les caractères acides les plus marqués sur les divers types de composés basiques non colorants.

En faisant réagir, par exemple, une solution aqueuse d'auramine, matière colorante fortement basique, sur les divers acides gras ou aromatiques en solution aqueuse s'ils se dissolvent dans l'eau, ou à l'état de sels alcalins s'ils sont insolubles dans l'eau, je n'ai obtenu dans aucun cas de combinaison saline suffisamment peu soluble pour se précipiter.

J'ai observé le même phénomène en faisant réagir un colorant acide, tel que l'acide picrique ou mieux le picrate d'ammoniaque⁽¹⁾ sur les différentes amines grasses ou aromatiques, et pourtant le picrate d'ammoniaque précipite les colorants basiques présentant un caractère basique même très faible.

Cette anomalie existant entre les bases ou les acides proprement dits avec les composés colorants doués de propriétés basiques ou acides m'a conduit à rechercher quelle était la cause de ce phénomène. Dans ce but, j'ai essayé de faire réagir, d'une part, sur l'auramine prise comme type des colorants basiques, des composés aromatiques renfermant les divers groupements autres que le carboxyle, susceptibles de leur conférer des propriétés acides, afin de voir si ces groupements introduits isolément dans un résidu aromatique communiquent à celui-ci la propriété de donner naissance à une combinaison insoluble ou peu soluble dans l'eau avec le colorant basique.

J'ai fait réagir d'autre part sur le picrate d'ammoniaque pris comme type des colorants acides, des composés aromatiques ren-

(1) Le picrate d'ammoniaque doit être préféré à l'acide picrique, car celui-ci précipite certaines matières colorantes acides dont l'acide colorant est insoluble, comme les phthaléines, par simple mise en liberté de l'acide coloré, ce qui ne se produit plus avec le picrate d'ammoniaque.

fermant les divers groupements basiques autres que le groupement aminogène susceptibles de leur conférer des propriétés basiques, afin de voir si les composés ainsi obtenus donnent naissance avec le colorant acide à une combinaison insoluble.

Il paraît résulter d'essais faits sur un très grand nombre de substances :

1° Que les composés aromatiques non colorants renfermant seulement un ou plusieurs groupements acides identiques tels que COOH , OH , SO^3H , NO^2 , CO-CO ne donnent pas de précipité avec l'auramine ;

2° Que les composés aromatiques non colorants renfermant deux ou un plus grand nombre de groupements acides différents peuvent former des combinaisons peu solubles dans l'eau avec l'auramine.

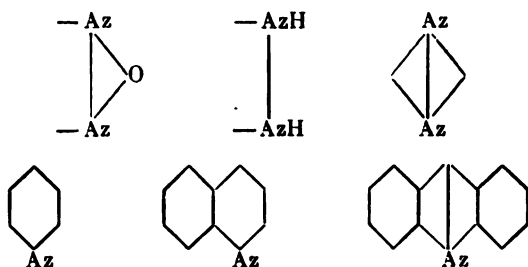
Pourtant les composés renfermant un groupe carboxyle et un groupe hydroxyle nous ont paru faire exception, mais dès qu'un troisième groupement quelconque, autre que ceux-ci vient les renforcer, les composés renfermant ces trois groupements acides différents donnent une combinaison peu soluble dans l'eau avec l'auramine.

En faisant réagir sur le picrate d'ammoniaque, pris comme type des colorants à fonction acide, des composés aromatiques non colorants renfermant les divers groupements basiques autres que le groupement aminogène susceptibles de leur conférer un caractère basique, j'ai trouvé en opérant sur un grand nombre de substances que :

1° Non seulement les composés non colorants, renfermant un ou plusieurs groupements aminogènes substitués dans une molécule grasse ou aromatique, mais aussi aucun de ceux renfermant les résidus basiques $=\text{AzH}$, $\text{Az}\equiv$, $-\text{Az}=\text{Az}-$ ne donnent de précipité avec le picrate d'ammoniaque ;

2° La présence d'un seul groupement aminogène substitué dans le noyau aromatique renfermant le résidu $-\text{Az}=\text{Az}-$ suffit pour conférer au composé la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Nous ferons remarquer que, dans ce cas, on a un composé amidoazoïque, c'est-à-dire une matière colorante. Si le groupement aminogène n'est pas substitué dans le résidu aromatique, le composé perd la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Ainsi, l'amidoazobenzène est dans le premier cas, le diazoamido-benzène dans le deuxième ;

3° Les composés aromatiques non colorants renfermant seulement l'un des résidus suivants :



ne m'ont pas paru donner de précipité avec le picrate d'ammoniaque.

J'ai enfin expérimenté un grand nombre de composés à fonction mixte, au point de vue de leur propriété de précipiter respectivement l'auramine et le picrate d'ammoniaque et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° *Lorsqu'on substitue, dans les composés aromatiques ne renfermant pas de chromophores, à la fois des groupes oxhydriles et aminogènes, les substances qui en résultent ne précipitent ni par le picrate d'ammoniaque, ni par l'auramine, quel que soit le nombre de groupes oxhydriles ou aminogènes qui aient été substitués;*

2° *Lorsque les composés non colorés renferment concurrentement au groupe aminogène des groupes carboxyles, oxhydriles et à la fois ces deux résidus, ils ne m'ont paru précipiter ni par l'auramine, ni par le picrate d'ammoniaque;*

3° *La présence d'un seul groupe sulfonique dans un composé aromatique non colorant renfermant plusieurs groupes aminogènes confère à celui-ci la propriété commune aux matières colorantes acides de précipiter l'auramine.*

On peut donc déduire de ce qui précède que le chromophore colorant paraît intervenir dans la plupart des cas, dans la formation des combinaisons peu solubles dans l'eau qui prennent naissance par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques.

C'est surtout dans le cas des composés à caractère basique que l'influence du chromophore paraît indispensable pour que la combinaison avec le colorant acide puisse avoir lieu.

Il s'agit donc bien là d'une propriété caractéristique pour les matières colorantes.

Afin de prouver dans une certaine mesure que les combinaisons de colorants basiques avec les matières colorantes acides ont une composition définie et que leur poids ne varie pas suivant les proportions respectives des colorants mis en présence, j'ai pris des solutions aqueuses titrées de matières colorantes acides que j'ai fait réagir sur des solutions également titrées de matières colorantes basiques.

Ayant déterminé expérimentalement le volume de la solution de matière colorante basique nécessaire pour précipiter complètement un volume déterminé de la matière colorante acide, ce que l'on reconnaît facilement lorsqu'un échantillon du liquide filtré ne donne plus de précipité par addition d'une petite quantité de la solution de matière acide, j'ai fait varier successivement les volumes des solutions de l'une des matières colorantes par rapport au même volume de l'autre.

Ainsi, ayant déterminé par exemple avec deux solutions titrées de jaune naphthol S et d'auramine, qu'il faut 1 volume de la solution d'auramine pour précipiter un volume de la solution de jaune naphthol S, j'ai fait réagir successivement deux volumes de solution d'auramine sur un volume de solution de jaune naphthol S, puis deux volumes de solution de jaune de naphthol S sur un volume de solution d'auramine.

Dans les trois cas le précipité recueilli, lavé avec la même quantité d'eau froide pour éliminer l'excès de réactif coloré, a donné le même poids de précipité.

J'ai déterminé jusqu'à quelle limite de sensibilité le caractère que présente les colorants basiques d'être précipités par les colorants acides ou *vice versa*, pouvait être observé dans les divers cas qui peuvent se présenter.

J'ai mesuré la sensibilité de la réaction soit en diluant de plus en plus la matière colorante acide réagissant sur la matière colorante basique restant au même degré de dilution soit en faisant l'inverse, ou bien en diluant à la fois les solutions des deux colorants.

Voici les cas qui ont été examinés :

a) *Action d'une matière colorante à caractère acide fort sur une matière colorante à caractère basique fort.* — Les deux couleurs utilisées ont été le *jaune de Martius* et la *fuchsine*, substances très bien cristallisées.

En prenant une solution de jaune de Martius à 0^{gr},5 par litre et la versant peu à peu dans des solutions de plus en plus diluées de fuchsine, on voit encore un léger louche pour une dilution de 1/160000^e. Si, au contraire, on dilue peu à peu le jaune de Martius en

y ajoutant la fuchsine au même degré de dilution ($0^{\text{re}},5$ par litre) on trouve qu'à une dilution de $1/60000^{\circ}$, le jaune Martius ne donne plus qu'un louche.

Enfin, si on étend en même temps la fuchsine et le jaune, la limite de sensibilité n'est plus que $1/10000^{\circ}$.

b) *Action d'une matière colorante à caractère acide fort sur une matière colorante à caractère basique faible.* — Les deux colorants utilisés ont été le *jaune de Martius* et l'*orangé au tannin R*.

En étendant le jaune, la limite de sensibilité pour la précipitation est de $1/30000^{\circ}$. En diluant l'orangé au tannin, la limite de sensibilité n'est que de $1/20000^{\circ}$. En étendant les deux réactifs la limite de sensibilité n'est que de $1/10000^{\circ}$.

c) *Action d'une matière colorante à caractère basique fort sur une matière colorante à caractère acide faible.* — 1° J'ai employé la *fuchsine* et l'*uranine*.

En étendant la fuchsine la sensibilité est de.....	1/4000
En étendant l'uranine la sensibilité est de.....	1/4500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de.....	1/2250

2° Avec la *fuchsine* et la *phosphine* :

En étendant la fuchsine la sensibilité est de.....	1/3000
En étendant la phosphine la sensibilité est de.....	1/3500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de.....	1/1500

d) *Action d'une matière colorante à caractère basique faible sur une matière colorante à caractère acide faible.* — J'ai employé l'*uranine* et l'*orangé au tannin R*.

En étendant l'uranine la sensibilité est de.....	1/1750
En étendant l'orangé au tannin la sensibilité est de...	1/1500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de.....	1/1200

Les précipités dans les liqueurs étendues ne se forment finalement qu'après 10 minutes de repos.

En résumé, on voit que la sensibilité de ces réactions est d'autant plus grande que les matières colorantes mises en présence ont un caractère plus ou moins nettement basique ou acide.

J'ai essayé comparativement aux réactions précédentes, quelle serait la sensibilité de précipitation, par les acides ou les alcalis, des matières colorantes à caractère basique ou acide fort dont l'acide ou la base est insoluble dans l'eau.

J'ai trouvé que pour le jaune Martius par exemple, la précipitation par l'acide chlorydrique n'était plus visible à partir de $1/20000^{\circ}$.

quand on étend la solution de jaune Martius, et qu'à ce moment la précipitation par la fuchsine est encore très nette.

Si on étend l'acide chlorhydrique au lieu d'étendre le jaune, la limite de sensibilité n'est que de $1/15000^{\circ}$

En étendant simultanément les deux solutions la sensibilité n'est plus que de $1/5000^{\circ}$.

Avec l'auramine, la sensibilité de la précipitation par l'ammoniaque est de : $1/10000^{\circ}$, quand on étend peu à peu l'auramine ; de $1/1250$, quand on étend peu à peu l'ammoniaque ; de $1/3500^{\circ}$ quand on étend à la fois les deux solutions.

Conclusions. — En résumé nous voyons que les combinaisons des matières colorantes basiques avec les colorants acides sont remarquables par leur insolubilité dans l'eau, qui paraît d'autant plus grande, que les couleurs mises en présence ont un caractère acide ou basique plus marqué.

Cette propriété pourra donc constituer, dans certains cas, une réaction qualitative précieuse, puisqu'elle permettra de déceler les matières colorantes à de très faibles degrés de dilution, en utilisant pour la précipitation une matière colorante convenable.

En outre, en choisissant des réactifs colorants précipitant un certain nombre de matières colorantes d'un même groupe, sans précipiter les autres, il sera possible d'établir de nouveaux caractères qualificatifs des colorants, et même de séparer ceux-ci entre eux.

Enfin, lorsqu'on aura établi la composition de ces combinaisons, il deviendra facile, en partant d'une matière colorante type pure comme agent de précipitation, de déterminer le titre d'un colorant impur quelconque susceptible de former une combinaison insoluble avec la couleur type.

Je poursuis l'étude de ces combinaisons en vue de ces applications.

(École de chimie industrielle de Lyon.)

N° 100. — Action de l'acide nitrique fumant sur le camphène ; par M. L. BOUVEAULT.

J'ai constaté, en 1896, que le camphène donne, avec l'acide nitrique fumant, un composé d'addition. J'ai ajouté le camphène par petites portions à une solution, soigneusement refroidie par un mélange de glace et de sel, d'acide nitrique fumant dans l'acide acétique cristallisable. En versant le produit dans l'eau glacée, j'ai obtenu une huile bouillant à 107° sous 9 mm. et répondant à la com-

position suivante : C, 64.92 ; H, 9.51 ; Az, 4.70. Or, le nitrate de camphène $C^{10}H^{16}AzO^3H$ exigeait : C, 60.30 ; H, 8.54 ; Az, 7.03.

Je ne tardai pas à reconnaître que le produit que j'avais entre les mains contenait une forte proportion d'*acétate d'isobornyle* qui avait pris naissance dans l'action de l'acide acétique sur le camphène, l'acide nitrique fumant jouant le rôle d'acide sulfurique et agissant comme condensant. Il fallait donc, pour espérer avoir le nitrate de camphène pur, éviter la présence de l'acide acétique.

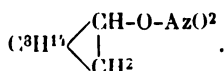
Je ne pus à cette époque continuer à m'occuper de cette réaction, mais, il y a quelques mois, je songeai à la reprendre, espérant qu'elle serait de quelque utilité pour élucider la constitution du camphène.

Jusqu'à ces derniers mois, il était universellement admis que le camphène et le camphre avaient le même noyau : l'oxydation du camphène en camphre de M. Berthelot, la transformation si aisée du bornéol en camphène en semblaient des preuves irréfutables. On était d'accord pour représenter ces deux corps par les deux formules :



On pouvait différer d'opinion sur la structure du groupe C^8H^{14} , mais on s'accordait à le considérer comme identique dans le camphène et dans le camphre.

En adoptant les idées courantes, le produit de la fixation de la molécule d'acide nitrique sur le camphène doit être représenté par le schéma :



qui en fait l'éther nitrique d'un alcool secondaire (bornéol ou isobornéol). Or, M. Maquenne a montré que dans un grand nombre de réactions (éther dinitrotartrique, inosite hexanitrique), les éthers nitriques des alcools secondaires saponifiés par la potasse alcoolique fournissent du *nitrite* de potassium et une acétone.

En appliquant cette règle au nitrate de camphène, il devait donc être transformé en camphre ou en une acétone isomère. Cette transformation aurait apporté en faveur de la formule classique du camphène un argument très sérieux, ce qui n'eût pas été inutile, car elle est depuis peu fortement battue en brèche par certains expérimentateurs et en particulier par M. Wagner.

Le camphène qui a servi à ces expériences est du camphène racémique, fondant à 50°, il provient de la maison Schimmel. J'ai ajouté par petites portions dans l'acide nitrique fumant refroidi le camphène dissous dans trois fois son poids de chloroforme, en agitant fortement à chaque addition. On verse ensuite le tout dans l'eau glacée, on lave la couche chloroformique à l'eau, au carbonate de sodium et de nouveau à l'eau et on distille le chloroforme au bain-marie. On chasse enfin les dernières traces de chloroforme au moyen du vide et l'on constate que le poids du produit obtenu, rapproché de celui du camphène, correspond assez exactement à la fixation sur cet hydrocarbure d'une molécule d'acide nitrique.

J'ai cherché à distiller ce produit dans le vide, et j'ai constaté qu'il se décomposait en grande partie en ses composants; une autre portion se résinifiait. J'ai obtenu cependant une notable portion bouillant à 100-110° sous 10 mm. et qui, soumise à une nouvelle distillation, ne se décomposait plus. Il semblait donc que le produit était formé d'un mélange de deux nitrates, dont l'un seulement pouvait être distillé sans décomposition. J'ai opéré leur séparation d'une manière plus avantageuse en entraînant le produit brut par un courant de vapeur d'eau. Il est bon de ne faire tomber le nitrate de camphène dans le ballon à distillation que par petites portions, à l'aide d'un tube à brome. En opérant ainsi, on n'obtient qu'une faible quantité de résines non entraînables; avec la vapeur d'eau passe le camphène provenant de la décomposition du nitrate instable, mélangé au nitrate stable. Ce mélange, séparé de l'eau par agitation à l'éther, est lavé au carbonate de sodium et à l'eau, puis soumis à la rectification dans le vide. Il ne se produit pas la moindre décomposition et l'on sépare sans difficulté du camphène un liquide huileux, d'une odeur spéciale, bouillant à 110° sous 10 mm. et dont la composition correspond à la formule $C^{10}H^{16}AzO^3H$. — Trouvé : C, 61.45 - 61.55; 61.55; H, 8.84 - 9.05; Az, 7.11. — Calculé : 60.30; H, 8.54; Az, 7.05; — $d_0 = 1.0988$.

L'analyse donne des chiffres un peu forts en carbone, parce que le nitrate de camphène contient une petite quantité d'un composé bouillant à peu près au même point, et beaucoup plus riche que lui en carbone. J'ai d'ailleurs pu extraire et caractériser ce produit.

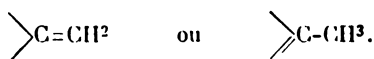
J'ai soumis ce nitrate de camphène stable à l'action de la potasse alcoolique. La réaction est assez vive et j'ai obtenu un abondant précipité cristallisé formé de nitrate de potassium, sans trace de nitrite. La solution alcoolique ne contenait presque exclusivement

que du camphène. Je l'ai précipitée par l'eau, j'ai agité cette eau avec de l'éther que j'ai lavé, puis distillé. J'ai obtenu beaucoup de camphène avec une petite quantité (moins d'un sixième) d'un produit bouillant plus haut, dans lequel j'ai cherché le camphre. Je l'ai pour cela traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et d'oxyde de zinc en solution alcoolique; il ne s'est pas fait trace d'oxime. J'ai retrouvé du camphène mélangé à un bornéol que j'ai caractérisé, comme le fait M. Haller, par la combinaison avec l'isocyanate de phényle qui forme de belles aiguilles groupées en buisson et fondant à 137°.

Il semblait que ce bornéol provint de la saponification du nitrate de camphène; il n'en est rien cependant; c'est de l'isobornéol qui se trouvait dans le camphène que j'ai employé et où je l'ai caractérisé de même par son phényluréthane. Il est très peu abondant dans le camphène primitif, mais par suite de son point d'ébullition il s'était accumulé dans le nitrate de camphène, au point d'en modifier d'une manière sensible la teneur en carbone.

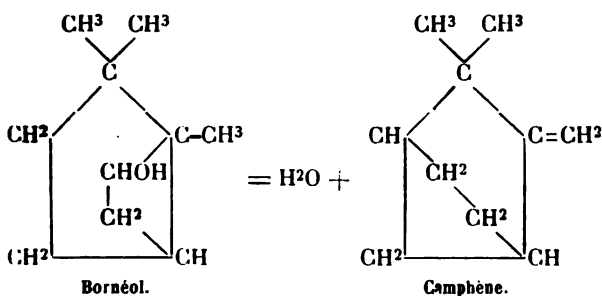
Le nitrate de camphène stable se dédouble donc au contact de la potasse alcoolique simplement en ses composants, comme le ferait le nitrate instable, comme le fait le chlorhydrate de camphène; il est intéressant de remarquer que dans ces diverses réactions, l'acide nitrique fumant se comporte tout à fait comme un acide halogéné.

Cette décomposition totale des nitrates des camphène ne s'accorde pas avec la formule classique de cet hydrocarbure; on doit en effet considérer ces nitrates comme des éthers nitriques d'alcools tertiaires; il est donc vraisemblable que le camphène est un hydrocarbure qui, par hydratation régulière, donne naissance à un alcool tertiaire, ce qui n'est pas possible avec la formule C^8H^{14} $\begin{matrix} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{matrix}$ il est probable que cet hydrocarbure contient l'un des deux chaînon



J'accepterais donc volontiers la formule que Wagner proposa pour le camphène, formule que MM. Blaise et Blanc ont discuté dans leur récent travail sur la camphénylone (*Bull. Soc. chim.* t. 23, p. 168). Cette formule s'accorde d'ailleurs parfaitement avec celle que j'ai proposée pour le camphre et, par suite, pour le bornéol. La transformation du bornéol en camphène, qui ne s'obtient

que par des déshydratants énergiques, serait donc représentée par le schéma :



De ce que le camphène, par hydratation régulière, donne naissance à un alcool tertiaire et de ce que, d'autre part, il est aisément transformé en isobornéol, il ne faut pas conclure que l'isobornéol est un alcool tertiaire, ce qu'a cru démontrer récemment M. Semmler (*D. ch. G.*, t. 33, p. 774). L'oxydation de l'isobornéol par l'acide nitrique fumant à 0° le transforme intégralement en camphre et le bornéol se comporte absolument de même dans les mêmes conditions. Or je sais que la molécule du camphène n'est pas modifiée dans ces conditions, puisque le nitrate de camphène qu'on obtient ainsi, régénère sans difficulté le camphène employé. L'oxydation de l'isobornéol en camphre se fait donc sans transposition moléculaire.

M. Haller vient d'ailleurs de donner du même fait une démonstration irréfutable en transformant l'isobornéol aussi facilement que le bornéol en benzylidène-camphre. L'oxydation se fait en liqueur étherée et en présence de sodium. Comment admettre dans cette opération une transposition moléculaire? Je persiste donc à croire, avec M. Haller, que le bornéol et l'isobornéol sont les deux alcools stéréo-isomères dérivés du camphre.

Le camphène et l'isobornéol n'ayant pas le même squelette atomique, c'est au moment de la formation de ce dernier que se produit la transposition moléculaire. On obtient l'acétate d'isobornyle en fixant l'acide acétique sur le camphène, soit par une brusque ébullition du mélange, soit au bain-marie en présence d'acide sulfurique à 50 0/0. Or ce sont là des conditions éminemment propres à produire une migration. Je conclus donc que le camphène et l'isobornéol ont des noyaux différents (celui de l'isobornéol étant celui du camphre), et qu'il y a migration quand on passe de l'un de ces corps à l'autre.

J'ai essayé l'action de l'acide nitrique fumant dans les mêmes conditions sur d'autres hydrocarbures non saturés, en particulier sur le pinène et le limonène; je n'ai pu dans ces deux derniers cas, malgré toutes les précautions prises contre l'énergie de la réaction, qu'obtenir des produits résineux. En revanche, j'ai obtenu avec d'autres composés non saturés des résultats très curieux que je publierai prochainement.

(Travail fait au laboratoire de l'Institut chimique de Nancy.)

N° 101. — Sur les santalènes; par M. M. GUERBET.

Dans une note antérieure (1) j'ai montré que l'essence de santal des Indes Orientales renferme, entre autres produits, deux carbures isomères de formule $C^{15}H^{24}$, les *santalènes* α et β .

Les recherches dont je rends compte aujourd'hui ont eu pour but l'étude plus approfondie de ces carbures qui se comportent dans leurs réactions comme des carbures sesquiterpéniques.

Mais je dois d'abord rectifier une erreur de ma note précédente : la densité à 0° de l'essence de santal qui a servi à mes expériences n'est pas 0,9684 comme je l'ai indiqué, mais bien 0,9871.

Les santalènes sont des liquides incolores, huileux, ne se solidifiant pas à -20° ; ils s'oxydent à l'air en se résinifiant. Si l'on dissout quelques gouttes de ces carbures dans 1 cc. d'acide acétique et que l'on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré, on voit apparaître bientôt une coloration rouge groseille qui devient de plus en plus foncée, jusqu'à devenir brune au bout de quelques heures. Cette réaction permet de différencier les santalènes d'un autre carbure sesquiterpénique le cadinène que l'on rencontre dans l'essence de santal des Indes Orientales (2), et qui donne dans les mêmes conditions une coloration verte, puis bleue.

Le santalène α bout à $253-254^\circ$ (corr.), sa densité à 0° est 0,9134, il est lévogyre $\alpha_D = -13^\circ,98$.

Le santalène β bout à $263-264^\circ$ (corr.), sa densité à 0° est 0,9130 et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -28^\circ,55$.

MM. Soden et Müller (3) ont signalé la formation d'un hydrate de santalène par la méthode qui a servi à M. Wallach (4) pour transformer le caryophyllène $C^{15}H^{24}$ en caryophyllénol $C^{15}H^{26}O$; j'ai

(1) GUERBET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 217.

(2) DEUSSEN, *Arch. d. Pharm.*, t. 238, p. 149-156.

(3) SODEN et MÜLLER, *Pharm. Zeit.*, t. 44, p. 258.

(4) WALLACH, *Liebig's Ann. der Chem.*, t. 274, p. 285.

lenté plusieurs fois cette réaction sans aucun succès : ou bien les santalènes sont restés inaltérés, ou bien ils se sont résinifiés.

Action de l'acide acétique. — Chauffé à 180-190° en tubes scellés avec de l'acide acétique (point de fusion 16°), les santalènes α et β se combinent avec l'acide en donnant des acétates de santalène $C^{15}H^{24}C^2H^4O^2$. L'analyse a donné pour l'acétate α : C trouvé, 77 ; calculé, 77.27 ; H, trouvé, 10.50 ; calculé, 10.60, et pour l'acétate β : C, trouvé, 76.97 ; H, 10.55.

La formation de ces acétates est très lente car je n'ai obtenu que 1,25 d'acétate de santalène α en chauffant pendant 120 heures 50 gr. de carbure avec 20 gr. d'acide acétique. L'acétate de santalène α bout à 164-165° sous 14 mm. de pression. L'acétate de santalène β bout à 167-168° sous la même pression. Ce sont des liquides incolores huileux, d'odeur agréable.

Action de l'acide chlorhydrique. — Le gaz chlorhydrique sec se combine aux santalènes pour donner des composés liquides répondant à la formule $C^{15}H^{24}2HCl$. Pour les obtenir, on fait passer du gaz chlorhydrique sec dans la solution étherée de ces carbures, refroidie par un mélange de glace et de sel. Après saturation, on laisse quelque temps en contact d'abord à froid, puis à la température ordinaire et l'on évapore l'éther à l'abri de l'humidité. Enfin on expose le produit pendant longtemps dans le vide au-dessus de fragments de potasse caustique. L'analyse a donné pour le chlorhydrate α : Cl trouvé, 25 ; et pour le chlorhydrate β : Cl trouvé, 24.9 ; calculé, 25.63.

Si l'on cherche à distiller ces composés, même dans le vide, ils se décomposent. Il est à remarquer qu'ils possèdent l'un et l'autre des pouvoirs rotatoires inverses de ceux des carbures qui leur ont donné naissance. Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de santalène α est $\alpha_D = +6^\circ$, celui de l'isomère β $\alpha_D = +8^\circ$.

Action du chlorure de nitrosyle. — Les deux santalènes se combinent au chlorure de nitrosyle en donnant des nitrosochlorures cristallisés de formule $C^{15}H^{24}AzOCl$. Ces composés ne se produisent qu'en très faible quantité par la méthode employée par M. Wallach (1) pour la préparation d'un grand nombre de nitrosochlorures terpéniques. Il est beaucoup plus avantageux de faire réagir sur les santalènes, dissous dans l'éther de pétrole, une solution de chlorure de nitrosyle dans le même dissolvant.

Le rendement est alors d'environ 50 0/0 du rendement théo-

(1) WALLACH, *Liebig's Ann. der Chem.*, t. 253, p. 251 ; t. 255, p. 251.

rique, si l'on a soin de refroidir dans un mélange réfrigérant de glace et de sel le vase où se produit la réaction.

Avec le santalène α , il ne se fait qu'un seul nitrosochlorure cristallisé $C^{15}H^{24}AzOCl$ (Cl trouvé, 12.9; calculé, 13.17), à peu près insoluble dans l'éther ordinaire, mais très soluble dans l'éther de pétrole et dans la benzine. Il se dépose de sa solution benzénique en petits cristaux prismatiques, courts, qui fondent à 122° et se décomposent à partir de cette température. Avec la pipéridine en solution benzénique, le nitrosochlorure α donne une *santalène nitrolpipéridine* $AzO-C^{15}H^{24}-AzC^5H^{10}$ (Az trouvé, 8.92; calculé, 8.8), très soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en fines aiguilles fondant à $108-109^{\circ}$.

Le santalène β fournit deux nitrosochlorures isomères $C^{15}H^{24}AzOCl$ (Cl, trouvé, 12.8; 12.75; calculé, 13.17). Tous deux sont solubles dans l'alcool, ce qui les distingue du nitrosochlorure α ; ils sont aussi beaucoup plus stables que lui sous l'influence de la chaleur et ne sont pas encore décomposés à 155° . On les sépare l'un de l'autre par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95° .

L'isomère le moins soluble fond à 152° ; il se présente en larges tablettes striées; l'autre, qui est de beaucoup le plus abondant cristallise en aiguilles prismatiques fondant à 106° .

Tous deux donnent avec la pipéridine des nitrolamines $AzO-C^{15}H^{24}-AzC^5H^{10}$ cristallisées, solubles dans l'alcool, qui fondent respectivement à 101° et $104-105^{\circ}$.

On sait que les sesquiterpènes s'unissent en général au peroxyde d'azote pour donner des nitrosates $C^{15}H^{24}Az^2O^4$. J'ai vainement essayé de préparer ces composés avec les santalènes. Il y a bien combinaison, mais les produits formés sont résineux, dégagent des gaz dès la température ordinaire et se refusent à cristalliser.

N° 102. — Sur les santalols; par M. M. GUERBET.

La partie alcoolique de l'essence de santal des Indes Orientales est constituée, comme je l'ai montré (1), par un mélange d'alcools que l'on peut isoler, à l'état d'éthers phthaliques acides, des autres produits qui l'accompagnent dans l'essence.

Le mélange d'alcools, tel qu'il résulte de la saponification des éthers phthaliques, passe à la distillation entre $183-197^{\circ}$ sous 37 mm. de pression et les diverses fractions ont des pouvoirs rotatoires variant entre $\alpha_D = -9^{\circ},4$ et $\alpha_D = -28^{\circ},3$

(1) Guiboust, *Bull. Soc. chim.*, 3, t. 23, p. 217.

La distillation fractionnée sous pression réduite m'a permis de séparer l'un de l'autre les deux alcools qu'il renferme; mais cette opération est très pénible et il faut effectuer un très grand nombre de rectifications en s'aidant d'un tube Le Bel Henninger et en opérant les distillations dans un vase de cuivre qui les facilite en régularisant l'ébullition.

Ces deux alcools que j'appellerai respectivement *santalol* α et *santalol* β sont des liquides huileux, incolores, d'odeur faible, de formule $C^{15}H^{26}O$. L'analyse a donné pour le *santalol* α : C, 81,9; H, 11,06, et pour le *santalol* β : C, 81,01; H, 11,50, le calcul indiquant : C, 81,08; H, 11,71.

Le premier bout à 162-163° sous 13 mm. de pression ou à 300-310° (corr.) sous la pression ordinaire, sans qu'il se décompose. Sa densité à 0° est 0,9854 et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -1^{\circ},20$. Comme ce chiffre est très voisin de zéro, j'ai essayé, mais en vain, d'obtenir un alcool dépourvu de pouvoir rotatoire. Ce fait ne doit pas d'ailleurs surprendre, car les deux santalènes que renferme l'essence de santal sont tous deux lévogyres et il est naturel de penser que les deux santalols leur correspondent.

Le *santalol* β bout à 170-171° sous 14 mm. de pression et à 309-310° (corr.) sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est 0,9868, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -56^{\circ}$.

Les acétates de santalols que l'on obtient en chauffant ces alcools avec l'anhydrique acétique, sont des liquides incolores très peu odorants, qui bouillent : l'isomère α à 308-310° (corr.); l'isomère β à 316-317° (corr.).

L'anhydride phosphorique réagit très violemment sur les santalols; en refroidissant ces alcools dans l'eau glacée, avant d'y ajouter l'agent de déshydratation, on arrive à modérer la réaction. La matière se colore cependant en brun foncé et, quand la réaction est terminée, la distillation permet de séparer les carbures formés, que l'on rectifie sous pression réduite. Les rendements sont toujours faibles : par exemple, une opération faite avec 50 gr. de *santalol* β a donné 21 gr. de carbures bruts qui, après rectification ont fourni comme fraction principale que 10 gr. de carbure bouillant 138-140° sous 24 mm. de pression.

La déshydratation au moyen du bisulfate de potasse donne des résultats encore plus mauvais.

Quoi qu'il en soit, les carbures obtenus, que je nommerai *isosantalènes*, ont pour formule $C^{15}H^{24}$. L'analyse a donné pour l'*isosantalène*,

talène α : C, 88.42 ; H, 11.78, et pour l'isosantalène β : C, 88.29 ; H, 11.60 ; le calcul exigeant : C, 88.23 ; H, 11.76.

Ce sont des liquides incolores, à odeur de térébenthine.

L'isomère α bout à 255-256° ; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +0^{\circ},2$; l'isomère β bout à 259-260° ; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +6^{\circ},1$.

Les santalols α et β sont tous deux des alcools primaires : leur vitesses d'éthérification sont en effet 41,7 pour l'isomère α , 43,6 pour l'isomère β . Leurs limites d'éthérification parlent dans le même sens : 68,5 pour le santalol α , 69 pour le santalol β . Ce fait est intéressant parce que tous les alcools terpéniques et sesquiterpéniques connus jusqu'à ce jour sont regardés comme des alcools secondaires ou tertiaires. Il montre que contrairement à ce qui a lieu pour ces alcools, le groupement fonctionnel des santalols ne fait pas partie de leur noyau.

N° 103. — Sur la présence du dextrose et du lévulose dans les feuilles de betteraves ; par M. L. LINDET.

Le rôle que jouent, dans les tissus végétaux, les sucres réducteurs et spécialement le sucre inverti, est mal connu ; on sait seulement, par les travaux de Brown et Morris (*Chem. Soc.*, 1893, p. 604), que dans les feuilles de capucine (*tropæolum majus*), le sucre inverti provient du dédoublement du saccharose, et que le dextrose, par la respiration, y disparaît plus vite que le lévulose. On sait encore, par les travaux de M. Maquenne (*C. R.*, t. 121, p. 834), que l'équilibre osmotique s'établit à tout instant entre les sucres réducteurs des feuilles de betteraves et le saccharose de la racine, et explique ainsi l'accumulation du sucre dans celle-ci.

C'est dans le but de rechercher le mécanisme qui préside à la variation de ces sucres réducteurs dans les végétaux que j'ai entrepris, aux étés 1898 et 1899, de doser le saccharose, le dextrose et le lévulose dans les feuilles de betteraves, à différents moments et dans diverses circonstances de leur végétation.

Les deux parties de la feuille (limbes et pétioles) étaient morcelées, puis broyées à un moulin spécial ; le jus était déféqué au sulfate de mercure, dont j'ai déjà plusieurs fois préconisé l'emploi, et qui a l'avantage d'immobiliser les diastases. Les différents sucres étaient dosés par les procédés connus (polarisation, traitement à la liqueur de Fehling, avant et après inversion par la méthode dite Clerget). Les feuilles de betteraves ne renferment

pas de quantités appréciables de maltose. Dans les tableaux qui vont suivre, les chiffres indiquent la quantité en poids des différents sucres contenus dans 100 cc. de jus. Chaque tableau porte en outre une colonne où est indiquée la quantité de lévulose par rapport à 100 de dextrose.

Je citerai tout d'abord (tableau I) les résultats que j'ai obtenus en suivant du 3 juillet au 7 octobre 1899, la composition du jus des deux parties de la feuille.

TABLEAU I.

	LIMBES				PÉTIOLÉS			
	dans 100 cc. de jus.			Proportion de lévulose p. 100 de dextrose.	dans 100 cc. de jus.			Proportion de lévulose p. 100 de dextrose.
	Saccharose.	Dextrose.	Lévulose.		Saccharose.	Dextrose.	Lévulose.	
3 juillet.....	gr 0,18	gr 0,16	gr 0,21	131	0,22	0,89	0,13	16
10 —	0,49	0,96	1,27	132	»	»	»	»
12 —	0,30	1,30	1,50	125	0,17	2,42	0,53	22
17 —	0,13	1,15	0,98	85	»	»	»	»
19 —	0,18	0,51	0,33	61	0,52	0,87	0,31	35
30 —	0,13	0,69	0,46	66	0,40	2,80	0,53	19
24 —	0,11	0,42	0,46	110	0,25	1,59	0,45	28
9 août.....	0,37	0,71	0,54	76	0,60	1,71	0,41	6
7 septembre.	0,44	1,27	0,92	72	0,60	1,75	0,17	9
8 octobre....	0,32	0,78	0,88	113	0,57	1,24	0,37	30

A côté de ces chiffres, je crois devoir placer ceux qui indiquent la teneur en dextrose et lévulose des feuilles, soit quand elles repoussent à l'obscurité, dans la cave ou dans le silos (tableau II), soit quand elles repoussent à la lumière, soit enfin quand elles accompagnent la hampe du porte-graines (tableau III). J'ai analysé également les limbes et les pétioles pris dans différentes zones du bouquet (tableau IV); les limbes et les pétioles d'âge différent (tableau V); les pétioles enfin, pris à différentes hauteurs (tableau VI).

Il serait téméraire, devant ces expériences, si nombreuses qu'elles soient, d'émettre aujourd'hui une conclusion ferme. Dans toute question de physiologie végétale et principalement dans celles qui relèvent de la transformation des hydrates de carbone, il faut n'avancer qu'avec la plus grande prudence.

	DANS 100 CC. DE JUS.			PROPORTION de lévalose p. 100 de dextrose.
	Saccharose.	Dextrose.	Lévalose.	

TABLEAU II.

	gr	gr	gr	
Pétioles garnis de très petites feuilles provenant d'un silos (20 déc. 1898).....	2,85	0,29	0,03	10
Feuilles poussées dans une cave (mai 1899).....	Tiges...	0,96	0,40	37
	Pétioles.	0,39	2,02	27
	Limbes.	0,04	0,35	40
Feuilles poussées de betteraves empotées, dans une chambre noire (26 juin 1899) (Végétation très lente).....	Tiges...	0,10	0,39	43
	Pétioles.	0,00	0,89	34
	Limbes.	0,00	0,36	47

TABLEAU III.

Feuilles de repousse de betteraves laissées en terre.....	(25 oct. 1898). Feuilles entières.....	0,11	0,57	0,20	35
	(3 nov. 1898). Feuilles entières.....	0,18	0,39	0,10	25
	(9 nov. 1898). { Pétioles.	»	0,61	0,06	9
	{ Limbes.	»	0,61	0,36	59
Feuilles de repousse de betteraves réempotées (1 ^{er} mai 1899).....	Pétioles.	0,18	0,86	0,10	12
	Limbes.	0,00	0,35	0,06	17
Portes-graines (12 octobre 1898).....	Tiges et pétioles...	2,17	0,11	traces.	0
	Limbes.....	0,00	0,28	0,03	10

TABLEAU IV.

17 juillet. Limbes.....	De cœur.....	0,08	1,07	0,84	72
	Adultes.....	0,02	0,94	0,80	85
19 juillet. Limbes.....	De cœur.....	0,08	0,90	0,37	41
	Adultes.....	0,18	0,54	0,33	61
20 juillet. Limbes.....	De cœur.....	0,19	0,73	0,39	53
	Adultes.....	0,13	0,68	0,47	69
26 juillet. Pétioles....	De cœur.....	0,33	0,73	0,47	24
	Adultes.....	0,17	0,66	0,21	32

TABLEAU V.

Limbes.....	Semis normal.....	0,18	0,14	0,22	157
	Semis tardif.....	0,25	0,12	0,16	133
Pétioles.....	Semis normal.....	0,22	0,74	0,29	39
	Semis tardif.....	0,19	0,98	0,15	15

TABLEAU VI.

12 juillet.....	Partie basse.....	0,12	2,59	0,43	16
	Partie haute.....	0,21	2,28	0,61	26
20 juillet.....	Partie basse.....	0,26	0,75	0,15	20
	Partie haute.....	0,30	0,72	0,18	25
26 juillet.....	Partie basse.....	0,20	0,65	0,18	27
	Partie haute.....	0,14	0,67	0,24	35

J'ai dit plus haut l'origine probable du sucre inverti, celle que MM. Brown et Morris admettent, et qui d'ailleurs peut être confirmée par la présence de ce sucre et de la sucrase à côté du saccharose dans les tiges étiolées de la betterave. Mais il ne faut pas oublier que certains physiologistes, frappés de ce fait que la molécule de saccharose est plus complexe que celles du dextrose et du lévulose, se demandent comment, dans l'assimilation chlorophyllienne, celui-là précéderait ceux-ci.

Il faut également prendre en considération que les sucres peuvent, dans la cellule même et sous des influences que nous ne connaissons pas, se transformer les uns dans les autres. MM. Lobry de Bruyn et van Ekenstein (*Soc. Chim.*, 3^e s., XV, 621, 744 et 821; — XVII, 1039, 1040, 1041) ont montré les métamorphoses que subissent les sucres en présence des liqueurs alcalines, la transformation, par exemple, du glucose en mannose et lévulose.

Il faut enfin remarquer que, si le saccharose semble devoir, tout formé, être transporté par le pétiole vers la souche, et si les sucres réducteurs semblent, étant moins complexes, devoir subvenir aux besoins de la plante, ceux-ci ont fort à faire. Ils doivent fournir l'aliment de respiration, former des celluloses, des gommes, des pentosanes et des composés pectiques.

Comment alors conclure devant tant de phénomènes mal définis encore ?

Cependant, lorsque l'on étudie les tableaux précédents, on ne peut se défendre d'y rencontrer des coïncidences curieuses, que je me permettrai de signaler.

Dans tous les cas où l'on est en droit de supposer, dans la feuille ou dans l'une de ses parties, une formation active de tissus, on voit le dextrose dominer par rapport au lévulose, comme si celui-ci était spécialement utilisé à cette formation. Quand elle semble au contraire se ralentir, ou quand il y a lieu de supposer pour la feuille une respiration plus énergique, on voit au contraire le dextrose disparaître plus rapidement que le lévulose.

Dans le tableau I, on constate en effet qu'à 100 p. de dextrose correspondent des quantités de lévulose qui varient, dans les limbes, entre 61 et 132, tandis que dans les pétioles, elles se maintiennent entre 6 et 35. Cette observation coïncide avec ce fait, que j'ai directement constaté, en dosant l'acide carbonique dégagé sous la cloche par les pétioles et par les limbes, à savoir que les limbes respirent environ cinq fois plus activement que les pétioles. Cette différence dans la teneur en dextrose et lévulose des différentes parties des feuilles se retrouvent quand celles-ci repos-

sont soit à l'obscurité, soit à la lumière (tableaux II et III). Elle vérifie l'observation de Brown et Morris, et permet d'admettre que le dextrose est celui des deux sucres que la plante détruit de préférence par sa respiration. L'abaissement de la proportion du dextrose dans les limbes du 24 juillet coïncide également avec une reprise de la respiration (tableau I); la feuille fanée avait retrouvé sa vigueur; l'air était humide, et l'on sait, d'après les travaux de MM. Bonnier et Mangin (*Ann. des sc. nat.*, II, 1885, p. 376), que la respiration est plus active dans une atmosphère humide que dans une atmosphère sèche.

Quand une betterave reconstitue ses feuilles dans l'obscurité (tableau II) le saccharose, qui ne saurait provenir que de la souche, puisque toute assimilation chlorophyllienne est arrêtée, passe successivement dans les tiges, les pétioles, puis les limbes, s'y invertit. La respiration des organes aériens est faible, la formation de cellulose est active, et l'on constate que la quantité de lévulose est inférieure à la quantité de dextrose.

Des résultats analogues s'observent encore dans les analyses de jeunes feuilles repoussant à la lumière, d'une betterave effeuillée, ainsi que dans l'analyse des petites feuilles qui garnissent la hampe d'un porte-graines (tableau III). Là encore le lévulose semble spécialement utilisé.

Les limbes des feuilles de cœur renferment, par rapport à 100 de dextrose, moins de lévulose que les limbes des feuilles de tour (tableau IV); — les pétioles jeunes, moins de lévulose que les pétioles plus développés (tableau IV); — les limbes et pétioles d'un semis plus tardif, moins que les limbes et pétioles d'un semis normal (tableau V); — la partie basse moins que la partie haute du pétiole c'est-à-dire de celle qui se développe, ainsi que je l'ai vérifié, moins rapidement que l'autre (tableau VI); et l'on demande si dans tous ces cas, la meilleure utilisation que la plante semble faire du lévulose n'est pas corrélative de la formation du tissu végétal.

Il semble donc que la cellule végétale appelle chacun des sucres à des fonctions différentes, et qu'elle agisse à la façon des cellules de levure de bière, avec lesquelles elles présentent d'ailleurs plus grande analogie, puisque, comme elles, elle peut, suivant les conditions d'aération, produire de l'acide carbonique ou de l'alcool. Certaines levures, évoluant dans un moût de sucre inverti, attaquent au début le lévulose de préférence au dextrose; d'autres, plus nombreuses, ainsi qu'un être aérobique par excellence, le *mucor alternans* (Gayon et Dubourg, *C. R.*, t. 110, p. 865), font disparaître

en premier lieu le dextrose. Pourquoi refuserait-on à la cellule végétale un pouvoir électif analogue vis-à-vis des sucres.

Déjà M. Brown a montré que le *Bacterium xylinum* (un des ferments producteurs de l'acide acétique) n'exerce pas la même action sur l'un et l'autre sucre (*Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 48, p. 460, et t. 50, p. 177 et 441). Végétant sur du dextrose additionné de carbonate de chaux, il forme du gluconate de calcium ; végétant sur du lévulose, il forme de la cellulose.

M. Gabriel Bertrand a observé que la *bactérie du sorbose*, qui est peut-être identique au *Bacterium xylinum*, se reproduit en plus grande quantité sur des solutions de lévulose. (Communication de M. Bertrand.)

Déjà, MM. Brown et Morris ont admis ce pouvoir électif de la cellule vis-à-vis du dextrose, dans le phénomène de la respiration ; certaines des expériences que je viens de rapporter le confirment. Les autres permettent-elles de conclure que ce pouvoir électif s'exerce vis-à-vis du lévulose et préside à la formation du tissu cellulaire ? En tous cas, elles présentent pour la vérification de cette hypothèse des coïncidences curieuses auxquelles je n'ai pu jusqu'ici donner d'autre explication satisfaisante.

N° 104. — Des essences de lavande et des causes de variation de leur teneur en éther ; par MM. JEANCARD et SATIE.

Depuis quelques années, la valeur commerciale des essences de lavande est déterminée par leur teneur en éthers, compté en acétate de linalyle. Nous avons entrepris des essais méthodiques en vue de rechercher les facteurs dont le distillateur doit tenir compte pour obtenir des essences de lavande à forte teneur en éthers.

Nous publions aujourd'hui la première partie de ces recherches.

Les essais que nous avons faits pendant la dernière campagne (juillet-août 1899) ont porté :

- 1° Sur l'influence de l'altitude ;
- 2° Sur l'influence de la floraison ;
- 3° Sur l'influence de la marche de la distillation.

I. — Influence de l'altitude.

Nous avons étudié des essences recueillies dans une même région, à la même époque, distillées dans les mêmes conditions

par un de nos distillateurs, et à des altitudes différentes. Le chiffres trouvés sont les suivants :

ESSENCES.	POIDS spécifique.	POUVOIR rotatoire.	ÉTHERS $C^{12}H^{20}O^2$.	ALTITUDE.
I.....	0,8780 à 20°	—6° 08' à 26°	41.40 %	1000 à 1400 m
II.....	0,8820 à 27°	—6° 00' à 25°	41.80 %	1450
III.....	0,8790 »	—6° 32' »	39.44	1450
IV.....	0,8790 »	—6° 50' »	38.71	1600
V.....	0,8793 »	—6° 22' »	37.97	1600
VI.....	0,8790 »	—6° 20' »	38.22	1600
VII.....	0,8780 »	—7° 40' »	37.97	1700
VIII.....	0,8810 »	—6° 48' »	42.87	1700
IX.....	0,8781 »	—6° 42' »	39.69	1700
X.....	0,8790 »	—6° 44' »	41.89	1750
XI.....	0,8790 »	—7° 10' »	41.89	1800

On ne peut tirer aucune conclusion de ce tableau qui comprend des essences recueillies de 1000 à 1800 mètres. Il ne s'en dégage aucune loi, ni pour la teneur en éthers, ni pour le poids spécifique ni pour le pouvoir rotatoire.

Nous avons eu l'occasion d'examiner des lavandes de la frontière italienne, récoltées à une altitude de 1,200 à 2,000 mètres. Elles possèdent un poids spécifique et un pouvoir rotatoire identiques à ceux des essences précédentes.

L'odeur en est beaucoup plus fine et cependant la teneur en éthers ne dépasse pas 30 0/0. Elle est généralement de 25 à 28 0/0.

Les lavandes de la Drôme et du Vaucluse dont le parfum est puissant, mais manque de finesse, contiennent de 35 à 38 0/0 d'éthers. Elles sont récoltées à une altitude de 800 à 1,200 mètres.

De ces exemples que nous pourrions multiplier, nous croyons pouvoir conclure que l'altitude est sans influence sur les propriétés physiques des essences de lavande, et en particulier sur leur teneur en éthers.

II. — Influence de la floraison.

Nous ne donnons les chiffres suivants que comme indication. Nous nous proposons de refaire les essais sur l'influence de la floraison d'une manière plus étendue.

Nous avons fait distiller séparément les sommités fleuries des plantes de lavande, d'une part, et les tiges et feuilles de l'autre. Voici les résultats obtenus :

	RENDEMENTS pour 1000 kilogr. de plantes.	POIDS spécifique.	POUVOIR rotatoire.	ÉTHERS.	SOLUBILITÉ d'une partie d'essence dans l'alcool à 70°.
Feuilles et tiges.	kg 0,500	0,8850 à 26°	-7° 12' à 26°	41.65 %	2,4
Fleurs	1,038	0,8814 »	-6° 40' »	39.44	2,4

Un autre de nos distillateurs a obtenu une essence de tiges et feuilles répondant aux données suivantes :

	RENDEMENTS.	POIDS spécifique.	POUVOIR rotatoire.	ÉTHERS.	SOLUBILITÉ d'une partie d'essence dans l'alcool à 70°.
Feuilles et tiges.	»	0,8860 à 25°	-7° 30' à 24°	27.19 %	3,4

Au point de vue de l'odeur, l'essence des fleurs est sans comparaison de beaucoup supérieure à l'essence de feuilles et tiges.

III. — Influence de la marche de la distillation.

Nous avons cherché à déterminer de quelle façon la distillation pouvait influencer sur la teneur en éthers des essences de lavande.

Nos essais ont eu pour but de voir :

1° Si la distillation telle qu'elle est pratiquée entraîne la totalité des éthers contenus dans la plante ;

2° Si une partie des éthers n'est pas saponifiée pendant la distillation.

1° *Entrainement incomplet des éthers pendant la distillation.*

Nous avons entraîné à la vapeur d'eau de l'essence de lavande et nous avons dosé les éthers pendant le cours de cette rectification. Dans le tableau suivant qui résume notre essai, nous appelons « rapport de distillation » le quantum en centièmes de la fraction d'essence examinée.

PORTIONS.	POUVOIR ROTATOIRE.	ÉTHERS.	RAPPORT de distillation.
I.....	—5° 50'	22.50 %	10.60 %
II.....	—5° 50'	24.99	16.20
III.....	—5° 50'	29.89	12.80
IV.....	—6° 10'	33.96	15.00
V.....	—7° 30'	39.44	14.00
VI.....	—7° 30'	43.85	12.00
VII.....	—5° 50'	45.57	11.00
VIII.....	—4° 20'	46.70	5.60
Pertes.....		»	2.80
Moyenne après rectification.....		35.53	100.00

On remarque que la teneur en éthers augmente d'une façon constante des premières portions aux dernières. Si donc la distillation est conduite trop hâtivement, l'essence obtenue pourra ne pas renfermer la totalité des éthers que contenait la plante.

Par exemple si l'on avait arrêté l'opération précédente, successivement aux portions VI, VII et VIII, on aurait eu les variations suivantes pour le rendement et la teneur en éthers :

PORTIONS.	RENDEMENT.	ÉTHERS.
I à VI.....	82.80 %	31.46 %
I à VII.....	91.40	33.68
I à VIII.....	100.00	35.53

2° Saponification partielle des éthers pendant la distillation.

L'essai dont rend compte le tableau précédent nous avait déjà montré que pendant la distillation, une partie des éthers se trouve saponifiée. En effet, la teneur en éthers de l'essence soumise à ce fractionnement était de 39,20 0/0. Elle s'est trouvée réduite à 35,53 après l'opération.

La variation a été non moins importante pour une essence entraînée à la vapeur directe dans un œuf rectificateur. La teneur en éther est passée de 40,91 à 33,56 ; l'essence rectifiée était acide, ainsi que les eaux de distillation.

	POIDS spécifique.	POUVOIR ROTATOIRE.		INDICE de saponifi- cation à froid.	ACIDITÉ correspon- dante en $C^2H^4O^2$.	ÉTHERS vrais.
		Essence neutre.	Essence acide.			
Avant l'entraînement ...	0,8872 à 17°	—6° 40'	»	0	0	40.91 %
Après l'entraînement ...	0,8890 »	—1° 50'	—1° 46'	4,90	0,70	33.56

Pour fixer les conditions de cette saponification partielle des éthers, nous avons d'abord étudié l'action de l'eau distillée à l'ébullition sur une essence de lavande. Nous avons ensuite déterminé l'augmentation de vitesse de la saponification sous l'influence des sels en dissolution dans l'eau.

Nous avons fait bouillir au réfrigérant ascendant de l'essence de lavande et 20 fois son poids d'eau distillée, ce qui est sensiblement la proportion de la pratique distillatoire. Nous avons déterminé la variation de la teneur en éthers pour des durées d'ébullition différentes. Les chiffres donnés dans le tableau suivant sont ramenés à 100, l'acidité des eaux est comptée en acide acétique et la quantité d'éthers correspondant à cette acidité est calculée en acétate de linalyle.

DURÉE de l'ébullition.	ÉTHERS.	ACIDITÉ DES EAUX.		POUVOIR ROTATOIRE $l = 100$ mm.
		$C^2H^4O^2$.	$C^{18}H^{30}O^2$.	
0	40.91 %	0	0	—6° 40' à 16°
1 heure.....	38.71	0,65	2,11	—6° 30' 16°
3 heures.....	33.81	2,31	7,54	—5° 12' 17°
6 —	28.91	3,96	12,93	—3° 20' 16°
12 —	20.00	6,51	21,26	—2° 30' 16°
24 —	17.88	7,04	23,00	—1° 40' 16°

La quantité d'éthers saponifiée pendant les premières heures est d'environ 2 0/0 par heure. Ce chiffre diminue quand la durée de l'opération augmente et tend vraisemblablement vers une limite d'équilibre où la saponification est compensée par une acétylation égale.

L'ébullition de l'essence de lavande avec de l'eau distillée suffit donc pour saponifier une partie des éthers qu'elle contient.

Or, dans nos montagnes, les eaux non salines sont l'exception :

on en trouve seulement le long de la frontière italienne, au contact des roches primitives et des terrains plus récents. Partout ailleurs dans les Alpes-Maritimes, les Hautes et les Basses-Alpes, les eaux traversent les massifs calcaires perméables du terrain jurassique, fréquemment dolomitisé dans ses parties inférieures, et se chargent de sels calcaires et magnésiens. Accidentellement, quand elles traversent le trias, elles sont sulfatées et salées. Dans la plupart des cas, la distillation de la lavande est donc faite avec des eaux carbonatées.

Pour nous rendre compte de l'influence des carbonates dans la saponification des éthers, nous avons fait bouillir de l'essence de lavande avec des solutions de carbonate de soude, à teneur variable, pendant la durée de 3 heures. La proportion de la solution alcaline était de 20 fois le poids de l'essence :

CARBONATE DE SOUDE en grammes par litre.	ÉTHERS.	POUVOIR ROTATOIRE pour $l = 100$ mm.	RÉACTION DES EAUX.
0	33.81 %	$-5^{\circ} 12'$	acide
1	33.32	$-5^{\circ} 30'$	acide
5	31.11	$-5^{\circ} 30'$	alcaline
25	29.15	$-5^{\circ} 30'$	fortement alcaline

Le pouvoir rotatoire ne varie plus dès que la solution devient alcaline et, par suite, sans action sur le linalol gauche.

La présence des sels dans l'eau augmente donc la saponification des éthers dans une proportion qui dépend de la salinité des eaux.

Conclusion. — De ces faits il nous paraît légitime de tirer les conclusions suivantes :

1° L'altitude paraît ne jouer qu'un rôle secondaire dans la teneur en éthers des essences de lavande, ce qui ne veut pas dire qu'elle n'ait aucune influence sur la délicatesse du parfum ;

2° La conduite de la distillation est le facteur dont l'on doit tenir principalement compte pour obtenir des essences riches en éthers. La distillation doit être poussée jusqu'au « bout » et de plus être faite aussi rapidement que possible, avec des appareils à grand débit ;

3° La nature des eaux intervient également. Il sera toujours préférable d'employer des eaux ne laissant qu'un faible résidu à 110° .

(Travail fait aux laboratoires de la maison Joancard et Gazan, à Cannes.)

105. — Recherches analytiques sur quelques essences de jasmin; par MM. JEANCARD et SATIE.

L. Verley annonça, en 1899, que le principe odorant du jasmin est l'acétal méthylénique du phénylglycol. Quelques mois plus tard, MM. Hess et Muller affirmèrent ne pas avoir constaté la présence de cet acétal, et publièrent une série d'analyses à la suite desquelles ces savants indiquèrent la composition de l'essence de jasmin.

La plupart des chimistes qui se sont occupés de cette question ont étudié une essence extraite de la pommade au jasmin. A notre tour, les résultats ainsi obtenus ont pu être faussés pour les raisons que nous allons indiquer.

Il nous suffira de rappeler sommairement la préparation de la pommade au jasmin.

La graisse de porc et la graisse de bœuf dont le mélange en proportions convenables constitue le corps pour pommade, sont aromatisées par cuisson avec de l'eau de jasmin, et parfois de l'eau de rose ou de fleurs d'oranger, de l'alun et du benjoin; ce dernier est généralement dans la proportion de 1 0/00. Au mois de mai, le corps pour jasmin subit une infusion à chaud de pétales de fleurs d'oranger, dont le but est d'en assurer la conservation, tout en lui communiquant un parfum qui s'allie très bien à celui du jasmin.

On opère ensuite l'enfleurage à froid sur châssis avec les fleurs de jasmin.

Des essais très précis nous ont montré qu'en moyenne 1 kilogr. de pommade au jasmin renferme :

Benjoin.....	0,050
Essence de fleurs d'oranger.....	0,250
Essence de jasmin.....	3,000
	3,300

Le procédé généralement adopté pour extraire l'essence de la pommade, a consisté à l'épuiser par de l'alcool, de l'acétone, etc., dans lesquels passent les principes énumérés ci-dessus.

Généralement, l'on a analysé comme jasmin une essence contenant environ 11 0/0 de corps étrangers au jasmin.

Pour éviter cet inconvénient nous avons opéré de la manière suivante : on enfleure au jasmin de la vaseline non préparée au

benjoin ni à la fleur d'oranger, on en extrait ensuite le parfum par un moyen connu. Deux échantillons ainsi préparés nous ont donné les chiffres suivants :

	POIDS spécifique à 17°,5.	POUVOIR rotatoire pour $l = 20$ mm.	INDICE de saponifi- cation.	ÉTHERS CALCULÉS	
				en acétate de linalyle.	en acétate de benzyle.
I.....	0,9099	+0°30'	103,6	36.26 %	27.70 %
II.....	0,9201	+0°32'	126,0	44.10	33.75

Nous donnons également à titre de renseignement les chiffres fournis par deux essences de jasmin obtenues par distillation à la vapeur d'eau.

	POIDS spécifique à 17°,5.	POUVOIR rotatoire pour $l = 100$ mm.	INDICE de saponifi- cation.	ÉTHERS CALCULÉS	
				en acétate de linalyle.	en acétate de benzyle.
III.....	0,9246	+1°40'	155	54.39 %	41.65 %
IV.....	0,8900	+3°50'	77	26.95	20.62

L'échantillon n° III a été obtenu par distillation directe de la fleur; le n° IV par distillation de fleurs ayant déjà passé sur les châssis de l'enfleurage.

A ce sujet nous devons dire que contrairement à une croyance assez répandue, l'essence de jasmin obtenue par distillation, est connue depuis fort longtemps. Nous avons dans notre laboratoire des essences obtenues chaque année depuis plus de vingt ans, par la distillation des fleurs ayant servi à la fabrication de la pommade.

On voit dans le tableau précédent que l'indice de saponification peut varier de 103 à 155, en mettant à part l'essence obtenue par distillation de fleurs ayant déjà passé sur les châssis de l'enfleurage.

Le poids spécifique croît avec l'indice de saponification, mais il n'est pas proportionnel à ce dernier.

(Travail fait aux laboratoires de la maison Jeancard et Gazan, à Cannes.)

N° 106. — Études sur l'huile de cade (*suite*);
par MM. CATHELINEAU et HAUSSER.

Nous avons décrit (1) une méthode pour séparer l'huile de cade en une série de produits que nous avons groupés en deux classes : *produits solubles* et *produits insolubles dans la soude*. Les corps solubles dans la soude ont pu être séparés en six parties :

Une première partie, extraite à l'éther de pétrole, identique aux produits de la classe II, insolubles dans la soude.

Une deuxième partie, extraite à l'alcool amylique (2).

Une troisième partie, huile qui passe entre 205° et 225°.

Une quatrième partie, résine qui fera l'objet de la présente note.

Une cinquième partie, huile non entraînée à la vapeur d'eau, dont la faible quantité ne nous a pas permis de définir les caractères.

Une sixième partie, acides solubles entraînés à la vapeur d'eau, composés en majeure partie d'acide acétique.

QUATRIÈME PARTIE.

Nous avons obtenu avec 400 cc. d'huile de cade 19 cc. de ce produit que nous avons dénommé résine, à cause de son analogie avec les résines acides solubles dans les alcalis. Ce produit fraîchement obtenu est brun foncé et un peu malléable. Quand il est exposé pendant plusieurs mois à l'air il devient cassant, et peut être pulvérisé avec facilité. Nous l'avons examiné seulement un an après son obtention.

Séparation de cette résine en deux produits au moyen de l'éther.
— On dissout 10 gr. de résine dans 150 cc. de soude à 2 0/0. On met la solution dans un entonnoir à épuisement et on ajoute 100 cc. d'éther. On neutralise graduellement avec de l'acide chlorhydrique et l'on dépasse le point de neutralisation, afin de précipiter la résine. Pendant cette opération, on agite à plusieurs reprises, afin d'épuiser successivement à l'éther, au fur et à mesure de la formation du précipité. On obtient ainsi une partie soluble dans l'éther et une autre insoluble qui reste sous forme de grumeaux dans la solution aqueuse. Cette seconde partie est redissoute dans la soude étendue et soumise encore à deux reprises au traitement d'épuisement que l'on vient de décrire.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 577.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 378.

Produit soluble dans l'éther. — Les trois épuisements à l'éther sont réunis et l'éther distillé; il reste environ 8 cc. d'un produit semi-liquide et d'un arôme agréable que nous n'avons pas encore pu définir.

Produit insoluble dans l'éther. — La partie insoluble est une espèce chimique bien définie; elle peut en effet être obtenue sous forme de petits cristaux visibles au microscope. C'est un acide faible, puisqu'il se combine avec les bases et que l'acide acétique le précipite de ses sels. Ce corps possède des propriétés intéressantes.

Analyse organique. — La purification de ce produit est très difficile. Après les traitements répétés à l'éther, nous avons fait plusieurs analyses organiques qui nous ont donné comme moyenne: pour l'hydrogène, 5.05 0/0; pour le carbone, 67.35 0/0.

Mais nous avons toujours constaté que la combustion n'était pas parfaite, en ce sens qu'il nous restait toujours environ 2,5 0/0 de cendres dans la nacelle de platine; nous avons essayé de purifier le produit en passant par le sel barytique. Ce dernier est très peu soluble dans l'eau, même à chaud. Il a été obtenu en traitant l'acide organique avec de la baryte; la solution saline chaude a été filtrée et l'acide reprécipité par HCl. Il a été recueilli et séché à 100° jusqu'à poids constant. Après cette purification, il ne donnait plus que 1 0/0 de cendres. L'analyse nous a donné les chiffres suivants: substance employée, 0^{gr},200; H²O, 0^{gr},101; CO², 0^{gr},5115 — soit en centièmes: H, 5.61; C, 69.75.

En tenant compte de 1 0/0 de cendres, ces chiffres deviennent: H, 5.64; C, 70.14; O par diff., 24.22.

La formule moléculaire C¹²H¹¹O³ donne les chiffres suivants: H, 5.41; C, 70.93; O, 23.66.

Nous admettons donc comme probable que la formule moléculaire de ce produit est C¹²H¹¹O³ ou un multiple de C¹²H¹¹O³.

Propriétés physiques. — Quand on précipite cet acide de ses solutions alcalines, il forme de petits flocons bruns, extrêmement légers, qui mettent un temps considérable à se déposer et qui ne s'agglomèrent pas au sein de l'eau. Sous le microscope, ces flocons sont absolument amorphes. Ils se dissolvent rapidement dans une solution de carbonate de soude.

Solubilité dans l'eau. — Cet acide, sous sa forme floconneuse, est absolument insoluble dans l'eau froide. Il est également insoluble dans l'eau chaude bouillante, à moins qu'on ne prolonge l'ébullition pendant plusieurs heures. L'acide devient alors soluble, mais en petite proportion. Cette dissolution se maintient indéfini-

ent à froid. Quand on ajoute à la dissolution quelques gouttes un acide, HCl par exemple, et qu'on chauffe, le produit dissus se coagule, à la façon de certaines albumines, et se dépose nouveau sous forme de flocons. La même coagulation par acidification se produit à froid, mais lentement. Beaucoup de solutions lines produisent le même effet. On dirait que la molécule de ce oduit est dédoublé par une ébullition prolongée et qu'en présence acides ou de sels il y a polymérisation et formation de la molécule soluble.

Solubilité générale. — Cet acide est insoluble dans l'éther, peu luble dans l'alcool, très soluble dans le chloroforme. L'acide étique concentré le dissout; par l'eau, il est précipité de la lution acétique.

Obtention du produit sous forme cristalline. — Le nouvel acide présente la particularité de fixer mécaniquement différentes matières. Ainsi, quand on agite le produit fraîchement préparé au ein de l'eau avec de l'éther, il en absorbe une certaine quantité p'il retient énergiquement. Pour le débarrasser de cet éther, il onvient de le chauffer sous eau. L'éther se dégage alors graduel-ement sous l'influence de la chaleur et pendant cette opération il se produit une série de crépitements au sein de l'eau qui rappel-ent les détonations de l'iodure d'azote. Ce phénomène indique avec quelle énergie l'éther est emprisonné. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut opérer sur quelques grammes de matière placée sous eau dans une capsule chauffée au bain-marie.

Le résultat le plus singulier de cette opération, c'est que l'acide subit un nouveau groupement de ses particules et qu'il apparaît sous forme de petits cristaux qu'on peut distinguer sous le mi-croscope.

(Travail fait au laboratoire du professeur Fournier,
à l'hôpital Saint-Louis.)

N° 107. — Dosage colorimétrique du vanadium; par M. L. MAILLARD.

Au cours d'une série d'expériences physiologiques, j'ai été amené à chercher une méthode rapide, simple et commode pour le dosage de petites quantités de vanadium sous forme d'acide vanadique ou de vanadate alcalin. Ces quantités étant de l'ordre du milligramme et atteignant rarement le centigramme, mêlées d'ailleurs à de grandes masses de sels étrangers, les méthodes pondérales ne présentaient aucune sécurité; j'en dirai autant des

procédés volumétriques basés sur la réduction du permanganate. Dans les recherches de chimie physiologique ou toxicologique, il y a avantage en effet à réduire au minimum les manipulations, à effectuer le dosage du corps intéressant sans en chercher d'abord une purification trop complète, à cause des pertes inévitables qui rendent l'erreur relative trop forte sur de faibles quantités. Il faut aussi fonder le dosage sur une réaction spécifique, et non baser comme la réduction du permanganate qui pourrait être influencée par des impuretés de toute nature.

J'ai utilisé la réaction bien connue de l'eau oxygénée sur l'acide vanadique, signalée par Barreswill (1) dès 1847, et attribuée par lui déjà à la formation d'un acide pervanadique analogue à l'acide perchromique qu'il venait de découvrir. L'eau oxygénée, l'éther saturé de H_2O_2 , l'éther ozonisé, l'essence de térébenthine ozonisée, lorsqu'on les met au contact d'une solution de vanadate fortement acidifiée, développent une magnifique coloration rouge encore sensible dans une solution à $1/84000^e$, ainsi que l'a constaté G. Werther (2). Cette réaction est employée couramment pour caractériser la présence de l'acide vanadique, mais jusqu'à présent aucun auteur, à ma connaissance du moins, n'a proposé de s'en servir pour un dosage colorimétrique. Je me suis donc demandé si la formation d'acide pervanadique était totale, et si l'intensité de la coloration pouvait servir de mesure exacte à la teneur du liquide en vanadium.

J'ai préparé d'abord une solution-mère de métavanadate de sodium à $1/10^e$, au moyen du produit pur de la maison Poulenc; j'ai fait ensuite des dilutions à $1/100$ et $1/1000$ de métavanadate, qui m'ont servi de termes de comparaison. Avec la même solution à $1/10$ j'ai préparé des dilutions contenant diverses quantités de métavanadate, quantités connues par conséquent, mais que j'ai considérées comme inconnues et que j'ai dosées par le colorimètre de Duboscq en les comparant à la solution au millième. Les résultats ont été toujours d'une concordance parfaite.

Dans une éprouvette graduée très étroite et très haute, contenant 25 cc., je verse 10 cc. de la solution neutre à étudier; j'ajoute, suivant la teneur en vanadate, de 1 à 5 cc. d'acide chlorhydrique pur, puis de 3 à 10 cc. d'éther chargé de bioxyde d'hy-

(1) BARRESWILL, Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 20, p. 364; 1847).

(2) G. WERTHER, Eine Reaction der Vanadinsäure (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 33, p. 195; 1861).

drogène H^2O^2 . Cette solution étherée est préparée d'avance en abandonnant dans un flacon des volumes égaux d'éther ordinaire et d'eau oxygénée commerciale à 10 volumes : l'acidité de cette eau oxygénée importe peu, puisqu'on doit opérer en milieu très acide. Je bouche l'éprouvette et j'agite bien : immédiatement le liquide aqueux se colore en rouge plus ou moins intense, et l'éther surnageant reste parfaitement incolore. Je verse alors dans l'éprouvette un peu d'eau distillée pour compléter à 15 cc. le volume de la partie aqueuse. Si on exécute la même opération sur la solution titrée de métavanadate de sodium à $1/1000^e$, il suffit d'introduire les deux liquides rouges dans les cuves du colorimètre, et de faire varier les épaisseurs jusqu'à égalité des teintes. La teneur en vanadium est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Pour justifier ce mode opératoire, j'ai fait un grand nombre de vérifications portant sur les points suivants :

1° L'intensité de la coloration produite dans la solution de métavanadate au millième est toujours la même. Par exemple, 3 essais effectués avec les proportions suivantes de réactifs :

1°	10 cc. de métavanadate $1/1000$	+ 2 cc. éther H^2O^2	+ 0 ^{cc} ,5 HCl	
2°	10	—	+ 3	— + 2
3°	10	—	+ 4	— + 1

ont donné des teintes rigoureusement identiques.

2° L'intensité de la coloration produite dans une solution à $1/100$ est exactement 10 fois plus grande que dans la solution à $1/1000$. Nombreux essais concluants. Il est très important de prendre les réactifs en quantité convenable : j'ai fait varier les volumes d'éther et de HCl à employer pour doser une solution au centième dont la concentration x était prise pour inconnue, la solution au millième représentant l'unité. J'ai toujours pris 10 cc. de métavanadate à $1/100$; voici les valeurs de x :

MÉTAVANADATE à $1/100^e$.	ÉTHER SATURÉ de H^2O^2 .	HCl.	x .
10 ^{cc}	2 ^{cc}	1 ^{cc}	5,36
10	4	1	6,12
10	6	3,5	8,43
10 ^{cc}	10	4	10,00

On voit que pour avoir une réaction complète il faut prendre, pour 10 cc. de métavanadate de sodium au centième, 10 cc.

d'éther saturé de H_2O^3 , et 4 cc. de HCl . Pour 10 cc. de métavanadate au millième, il suffit de 2 cc. d'éther et de $1/2$ ou 1 cc. de HCl . On appréciera les réactifs nécessaires dans chaque cas, d'après la concentration supposée, ou d'après un essai provisoire.

3° Le liquide coloré peut être dilué à volonté sans subir aucune variation dans la quantité totale de matière colorante : on peut donc ramener toujours la teinte à doser dans le voisinage de la teinte type. Ceci est très précieux pour la précision du dosage, d'autant plus sensible que les teintes à comparer sont plus voisines et plus diluées. C'est ainsi qu'une solution à $1/100$, traitée comme plus haut, puis étendue à 150 cc. (en ce qui concerne la partie aqueuse), donne par comparaison avec la solution à $1/1000$ prise pour unité les résultats suivants :

ÉPAISSEUR en millimètres de la solution-type.	ÉPAISSEUR en millimètres de la solution diluée $x/10$.	$x/10$.	x .
5,0	5,0	1,0	10,0
10,0	10,0	1,0	10,0
15,0	15,1	0,9933	0,933
20,0	19,95	1,0025	10,025

La précision du dosage n'a d'autre limite que la sensibilité même de l'œil aux radiations rouges.

4° La coloration se maintient pendant des heures et même de journées lorsqu'on a employé suffisamment d'éther : on peut faire les mesures en toute tranquillité.

5° Enfin la coloration ne doit pas être influencée par les impuretés du liquide. Je n'ai pas expérimenté les sels des métaux lourds, dont il est facile de se débarrasser en se rappelant que H^2S ne précipite pas les vanadates, et que le précipité produit par $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$ est soluble dans un excès de ce réactif. Mais dans les recherches toxicologiques on peut trouver des sels tels que le nitrate provenant des calcinations, les chlorures de K et AzH^4 introduits par les neutralisations, des sulfates et phosphates provenant du P des tissus, enfin des sels alcalino-terreux. J'ai donc préparé une série de solutions contenant toutes, dans 100 cc., 0,001 de métavanadate de sodium NaVO_3 , plus 5 gr. (c'est-à-dire 50 fois plus) de chacun des sels suivants : KCl , AzH^4Cl , K_2SO_4 , K_2AzO_3 , Na^2HPO_4 , CaCl^2 . La méthode colorimétrique n'a pu faire aucune distinction entre ces diverses solutions et celle de métavanadate pur au millième.

Cette méthode peut donc rendre des services par sa précision autant que par sa rapidité. Il lui faut un étalon de comparaison, qui peut être une solution d'acide vanadique ou d'un vanadate rigoureusement titrée une fois pour toutes par les méthodes ordinaires. En pratique on trouvera avantage à la remplacer par un verre rouge convenablement choisi. Il ne faut pas le prendre trop foncé, ce qui diminuerait la sensibilité : la coloration qui m'a semblé la meilleure est celle que donne une solution de méta-vanadate à 1/1000^e vue sous une épaisseur d'environ 15 mm. Un semblable verre, bien étalonné d'avance, dispensera d'opérer chaque fois sur la solution type, réduira de moitié la manipulation, et permettra d'exécuter un dosage parfait en moins de 5 minutes.

(Travail fait au laboratoire de chimie biologique,
à la Faculté de médecine de Nancy.)

N° 108. — Dosage du plomb par électrolyse dans le sulfate et les chorures. Application à l'analyse des verres plombés et des chromates de plomb ; par M. Ch. MARIE.

Les deux principales méthodes de séparation du plomb, fondées sur sa précipitation par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfurique en présence d'alcool, l'amènent à une forme sulfure ou sulfate, qui ne se prête pas au dosage électrolytique, à cause de son insolubilité dans l'acide azotique étendu. L'acide azotique transformant facilement le sulfure en sulfate, je ne considérerai que ce dernier sel.

Pour effectuer la dissolution du sulfate de plomb dans l'acide azotique, je me suis arrêté après quelques essais à l'emploi de l'azotate d'ammoniaque, réactif qui n'introduit aucune substance fixe et peut être facilement éliminé dans les opérations analytiques ultérieures. Cette dissolution se fait de la manière suivante :

Le sulfate de plomb est placé dans le verre de Bohême où se fera l'électrolyse, puis attaqué par l'acide azotique, auquel peu à peu on ajoute des cristaux d'azotate d'ammoniaque. Pour favoriser la dissolution on chauffe au bain-marie. Quand tout le sulfate est dissous, on étend avec de l'eau chaude, puis on électrolyse dans les conditions ordinaires (1) en maintenant la température à 60°-70°. Les quantités de réactifs nécessaires sont les suivantes : pour 0^{gr},3 de sulfate, il faut environ 5 gr. d'azotate d'ammoniaque ; quant à l'acide azotique, sa quantité est déterminée par cette con-

(1) RIBAN, *Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse*, p. 153.

dition qu'après dilution le liquide doit contenir 10 0/0 d'acide libre. Le sulfate se dissolvant plus facilement dans l'acide un peu étendu que dans l'acide concentré, il faut, avant d'ajouter ce dernier, verser quelques cc. d'eau sur le sulfate à dissoudre. En trois heures, avec une électrode en platine dépoli d'une surface de 90 cq. et une intensité de 0^A,3 on dépose facilement 0^{gr},4 de bioxyde de plomb.

Cette méthode permet d'appliquer l'électrolyse à l'analyse des verres à base de plomb. Il suffit d'attaquer le verre finement pulvérisé par l'acide fluorhydrique additionné de la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour transformer les bases en sulfates. Un excès d'acide sulfurique un peu considérable nuit en effet à la dissolution du sulfate de plomb, dissolution qui se fait comme il est dit plus haut. Après l'électrolyse on peut procéder immédiatement au dosage des métaux alcalins si le produit analysé ne contient aucun métal du groupe du fer ou du groupe des alcalino-terreux.

Dosage du plomb dans les chromates. — Les chromates de plomb se dissolvent plus facilement encore que le sulfate dans le mélange d'acide azotique et d'azotate d'ammoniaque. Pour 0^{gr},5 de chromate, 2 gr. d'azotate suffisent; quant à l'acide azotique, il suffit que la liqueur finale en contienne 10 0/0. L'électrolyse s'effectue exactement comme dans le cas du sulfate; l'acide chromique est complètement ramené pendant l'opération à l'état de sel de sesquioxyde de chrome précipitable directement par l'ammoniaque.

Par la simplicité des opérations analytiques et l'exactitude des résultats qu'elle fournit, cette méthode facilitera l'analyse de produits industriels importants, les silicates et les chromates de plomb.

(Faculté des sciences. Enseignement pratique de la chimie appliquée.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Solubilité d'un mélange de sels ayant un ion commun.
Charles TOUREN (*C. R.*, t. 130, p. 1252; 7.5.1900). — Si on trace les courbes de solubilité de KCl solide dans des solutions de concentrations croissantes de KBr, et de KBr solide dans des solutions de KCl, ces deux courbes ne se coupent pas en un point anguleux

comme celles obtenues précédemment par l'auteur, mais elles se superposent et forment une seule courbe continue. De cette propriété nouvelle des deux courbes il résulte nécessairement que KCl et KBr sont isomorphes et peuvent se remplacer en proportions quelconques. La solution n'est à aucun instant saturée par rapport aux deux sels à la fois, c'est-à-dire qu'il n'y a jamais en contact avec la solution les deux sels solides différents, ce qui correspondrait au point anguleux du cas précédent. En équilibre avec la solution et la vapeur, il n'y a pas deux phases solides différentes, mais une seule qui représente un mélange isomorphe de chlorure et de bromure pouvant présenter graduellement toutes les compositions intermédiaires entre KCl pur et KBr pur. En mettant en contact avec de l'eau pure des quantités des deux sels en proportions différentes, on aura des points différents de la courbe. Un pareil cas ne peut se présenter que pour deux corps donnant un mélange isomorphe.

G. ANDRÉ.

Sur les combinaisons des iodures métalliques avec l'anhydride sulfureux; E. PÉCHARD (*C. R.*, t. 130, p. 1188; 30.4.1900).

— L'iodure de potassium, sec ou dissous dans l'eau, absorbe SO^2 gazeux en devenant jaune, sans qu'il se fasse pour cela d'iode libre. Le sel solide et la dissolution perdent ce gaz sous l'influence de la chaleur : on se trouve donc en présence d'une combinaison dissociable. L'étude des tensions de dissociation a montré à l'auteur qu'il se forme une combinaison entre KI et SO^2 de formule : SO^2KI . Les tensions évaluées en centimètres de mercure sont les suivantes : à 0° , 60; à 10° , 93; à 20° , 146; à 30° , 238. — D'autres iodures : NaI, AzH^4I , BaI^2 , CaI^2 , AgI absorbent également SO^2 . HI se combine également à SO^2 en donnant une dissolution jaune orangé exempte d'iode libre.

G. ANDRÉ.

Sur les sélénioantimonites alcalins; POUGET (*C. R.*, t. 130, p. 1133; 23.4.1900). — L'auteur prépare les sélénioantimonites par un procédé identique à celui qu'il a employé dans la préparation des sulfoantimonites alcalins : en faisant agir le sélénium d'antimoine sur les sélénures alcalins dissous.

Si l'on dissout du sélénium d'antimoine dans le sélénium de potassium, on obtient de petits cristaux jaune orangé en concentrant à chaud la dissolution. Ces cristaux anhydres répondent à la formule SbSe^3K^3 , analogue à celle du sulfoantimonite normal SbS^3K^3 . Le sélénium de sodium, saturé à chaud de sélénium d'antimoine,

forme le sel $\text{SbSe}^3\text{Na}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, analogue au sulfoantimonite $\text{SbS}^3\text{Na}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Ce sel est très altérable à l'air.

On peut préparer des composés mixtes, renfermant du soufre et du sélénium, par l'action combinée du sélénium et de l'antimoine sur les sulfures alcalins. En partant d'un mélange représenté par $2\text{Sb} + 3\text{Se} + 3\text{K}^2\text{S}$ dissous, on obtient de petits cristaux jaunes très altérables auxquels l'analyse assigne la formule



On arrive au même sel en dissolvant du sélénure d'antimoine dans K^2S . Avec le sulfure de sodium, on obtient les deux sels :



G. ANDRÉ.

Chaleur de neutralisation de l'eau oxygénée par la chaux; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 1250; 7.5.1900). — L'auteur étudie l'action thermique de l'eau oxygénée à différentes concentrations sur la chaux dissoute (1 mol. = 50 litres); il construit, avec ces données, la courbe des chaleurs dégagées pour les quantités croissantes d'eau oxygénée (1, 2, 3, 6, 10, 15 molécules). Cette courbe se compose de trois portions droites formant des angles très nets, l'un au point $2\text{H}^2\text{O}^2$, l'autre au voisinage de $10\text{H}^2\text{O}^2$. Le même fait s'était présenté avec la baryte et, de plus, les deux courbes se confondent absolument. Avec CaO , comme avec BaO , on obtient en dissolutions étendues, deux combinaisons successives : l'une très riche en oxygène, non isolée, qui représente un peroxyde instable ou peut-être une combinaison $\text{CaO}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}^2$, l'autre qui serait $\text{CaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}^2$ ou $\text{CaO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$ ou encore $\text{CaO}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$. Cette dernière est analogue au composé connu : $\text{BaO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$, soit $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{OH} \\ \text{O}-\text{OH} \end{smallmatrix}$. Si ce diacide très faible est neutralisé par CaO , qui sature les deux OH, on revient au système 2CaO^2 . Cette action dégage 0^{Cal},50, ou 0^{Cal},25 en moyenne pour chacun de deux OH du composé CaO^4H^2 .

G. ANDRÉ.

Nouvel indicateur pour l'acidimétrie. Son application au dosage de l'acide borique; Jules WOLFF (*C. R.*, t. 130, p. 1128; 23.4.1900). — L'auteur remplace les indicateurs proposés jusqu'ici par le salicylate ferrique dissous dans le salicylate de soude. Ce réactif se prépare en dissolvant 5 à 6 gr. de salicylate de soude dans 25 cc. d'eau distillée; on ajoute goutte à goutte FeCl^3

étendu jusqu'à persistance d'un léger trouble, on filtre et on étend à 200 cc. Une solution quelconque d'ac. borique, additionnée d'un volume connu de SO^4H^2 titré, colorée par le réactif ci-dessus, vire nettement au moment précis où SO^4H^2 est saturé par NaOH, en passant du violet au ton orangé de la garance : cette teinte persiste en présence d'un excès d'alcali. Si SO^4H^2 était en grand excès, l'addition de l'indicateur ne produirait pas d'abord de coloration ; celle-ci ne se développe qu'au fur et à mesure de la saturation de l'acide par NaOH. Lorsque le virage caractéristique s'est produit, on procédera comme d'habitude en ajoutant de la glycérine et quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis on titre l'ac. borique par NaOH. Le virage à la phtaléine est très net, l'indicateur primitif n'entravant en rien la marche de l'opération. G. ANDRÉ.

Recherches microchimiques sur l'yttrium, l'erbium et le didyme; M. E. POZZI-ESCOT et H. C. COUQUET (*C. R.*, t. 130, p. 1136; 23.4.1900). — Les sels d'yttrium donnent avec le chromate d'ammonium un chromate d'yttryum sous forme de volumineux cristaux hexagonaux, allongés, teintés de violet. Avec une solution de CrO^3 dans SO^4H^2 , ils donnent de petits cristaux bacillaires qui, à la longue, se transforment en très volumineux cristaux.

Les sels d'erbium donnent avec le chromate d'ammonium un chromate incristallisable ou cristallisant très difficilement; ils donnent avec le mélange $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$ de grands cristaux mal définis.

Les sels de didyme donnent avec le chromate d'ammonium un chromate en volumineux cristaux prismatiques, maclés, orangés. Avec le mélange $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$, ils fournissent un ppté amorphe, cristallisant à la longue en prismes.

Les chlorures d'yttrium, d'erbium, de didyme donnent, avec le chlorure de palladium, des chlorures doubles caractéristiques.

G. ANDRÉ.

Sur le samarium; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 130, p. 1185; 30.4.1900). — Préparé par la méthode des nitrates doubles magnésiens décrite antérieurement par l'auteur (*C. R.*, t. 130, p. 1019), le samarium peut être obtenu dans un état très grand de pureté. Ses propriétés très constantes doivent faire admettre que c'est un corps simple et non un mélange. L'oxyde de ce métal est une poudre presque blanche à reflets un peu jaunes. Les sels de samarium, d'un jaune orangé en solution un peu concentrée, ont fourni à l'auteur des bandes qui coïncident avec celles déjà décrites par M. Lecoq de Boisbaudran. Le spectre de renversement du samarium n'a fourni

que trois bandes, la quatrième dite *raie anormale*, observée par M. Crookes et par M. Lecoq de Boisbaudran, n'existe pas avec les sels purs de samarium. — Le poids atomique du samarium, déduit de la synthèse du sulfate, a fourni des nombres compris entre 148 et 147,5 ($0=16$). M. Clève avait donné 150, mais son samarium contenait des quantités notables de Σ et même de gadolinium. — L'azotate de samar. et de magnésium : $\text{Sm}(\text{AzO}^3)^3.3\text{Mg}(\text{AzO}^3)^2.24\text{H}^2\text{O}$ est un sel jaune pâle, rhomboédrique, fondant entre $93^{\circ},5$ et $94^{\circ},5$; l'azotate simple : $\text{Sm}(\text{AzO}^3)^3.6\text{H}^2\text{O}$ est un sel en gros cristaux jaune orangé, hygroscopiques, fondant à $78-79^{\circ}$.

G. ANDRÉ.

Sur les gaz émis par les sources du Mont-Dore; F. PARMEN-TIER et A. HURION (*C. R.*, t. 130, p. 1190; 30.4.1900). — Ces gaz ont la composition suivante : CO^2 , 99,5; azote, 0,49; argon, 0,01. Ce dernier gaz a été caractérisé par son spectre.

G. ANDRÉ.

Sur les chaleurs de combustion et de formation des composés iodés; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 1094; 23.4.1900).

	Chaleur de combustion par le poids moléculaire		Formation par les éléments.
	à vol. const.	à press. const.	
	Cal	Cal	Cal
Formène monoiodé CH^3I	196,1	196,5	+ 1,3 gaz.
Formène biiodé CH^2I^2	178,1	178,4	— 14,9 gaz.
Formène triiodé CH^3I	161,8	161,9	— 33,1 gaz.
Ethane iodé $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$	355,4	356,0	— 24,0 gaz. (+5,12 liq.)
Iodure de propyle $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$	512,3	514,3	— 10,2 liq.
Iodure d'isopropyle $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$	507,4	509,1	+ 15,0 liq.
Iodure d'allyle $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}$	476,85	478,33	— 22,9 liq.
Benzine iodée $\text{C}^6\text{H}^5\text{I}$	770,0	770,7	— 32,3
Ac. orthoiodobenzoïque $\text{C}^7\text{H}^5\text{IO}^2$..	769,4	769,6	+ 63,1
Ac. iodosalicylique(ortho) $\text{C}^7\text{H}^5\text{IO}^3$	706,5	706,4	+126,3
Ac. diiodosalicylique $\text{C}^7\text{H}^4\text{I}^2\text{O}^3$...	700,2	699,9	+ 98,3
Iodure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{I}^2$	324,3	324,9	+ 1,7
Ethylène périodé C^2H^4	261,6	261,6	— 73,0
Pyrrol iodé $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}$	503,3	503,1	— 91,4

G. ANDRÉ.

Sur la chaleur de combustion de quelques liquides très volatils; BERTHELOT et DELÉPINE (*C. R.*, t. 130, p. 1046; 17.4.1900). — Pour atteindre dans la détermination de la chaleur de combustion des liquides très volatils une précision aussi grande

que celle que l'on obtient dans la bombe calorimétrique pour les corps solides, les auteurs ont eu recours à un tour de main qui permet d'effectuer ces combustions en toute sécurité. Ils emploient l'artifice suivant : le liquide est introduit dans des ampoules de verre que l'on remplit aussi exactement que possible ; on scelle et pèse. On met l'ampoule en place dans la capsule de l'intérieur de la bombe et l'on dépose à côté une petite quantité de camphre ($0^{\text{sr}},03$ à $0^{\text{sr}},04$) exactement pesée, avec une mèche de coton-poudre ($0^{\text{sr}},02$ environ), en contact elle-même avec un fil de platine. On ferme la bombe et comprime l'oxygène ; on place l'appareil dans le calorimètre. Le thermomètre ayant été observé, on porte le fil à l'incandescence, à l'aide d'un courant électrique. On entend aussitôt l'explosion de l'ampoule et la combustion se produit comme à l'ordinaire.

Pour plus de sûreté, les ampoules pleines, essayées au préalable, doivent résister à une pression de 26 atmosphères. Cette méthode évite toute perte par volatilisation ou toute altération du produit par l'oxygène comprimé ; enfin, on peut l'appliquer aux gaz liquéfiés qu'il est facile d'enfermer dans des ampoules refroidies.

Les auteurs donnent les chiffres suivants obtenus par cette voie, avec des corps que diverses observations les avaient engagés à soumettre à de nouvelles déterminations.

	Chaleur de formation par les éléments.	Chaleur de combustion	
		à vol. const.	à press. const.
Aldéhyde éthylique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ liq.	^{Cal} 47,45	^{Cal} 278,86	^{Cal} 279,16
Aldéhyde propylique $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ liq. ...	55,55	433,8	434,35
Acétone $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ liq.	63,0	426,3	426,9
Méthylal $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$ liq.	96,4	461,9	462,5
Formiate de méthyle $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	93,4	233,2	233,2
Formiate d'éthyle $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	98,2	391,4	391,7

Chacun de ces nombres présente des relations qui ne sauraient être résumées.

DELÉPINE.

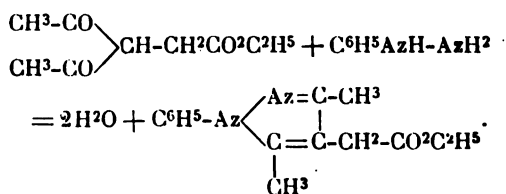
Bromuration par le bromure d'aluminium ; Ch. POURET (*C. R.*, t. 130, p. 1191 ; 30.4.1900). — Gustavson a obtenu par l'action de AlBr^3 sur certains dérivés chlorés CCl^4 , C^2Cl^4 , C^3Cl^6 les dérivés bromés correspondants. L'auteur généralise cette méthode et l'applique à la préparation du bromoforme, du bromure de méthylène, du bromure de méthyle, du bromure d'éthyle, du bromure d'éthylène,

du bromure d'éthylidène, du bromure d'acétylène, du pentabrométhane, au moyen des dérivés chlorés correspondants. G. ANDRÉ.

Action des éthers monochloracétiques sur l'acétylacétone sodée; F. MARCH (*C. R.*, t. 130, p. 1192; 30.4.1900). — On chauffe 1 mol. d'acétylacétone sodée avec 1 mol. de monochloracétate d'éthyle au réfrigérant à reflux à 150° : on reprend par l'eau distillée et on épuise à l'éther. Le corps que l'on obtient distille à 146-147° (H = 24 mm.), c'est le β - β -diacétylpropionate d'éthyle

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CO} \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{array} \text{ > CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$$

Le β - β -diacétylpropionate de méthyle se prépare de même; il bout à 130-132° (H = 24 mm.). — Le diacétylpropionate d'éthyle se combine à la phénylhydrazine et se comporte comme l'acétylacétone elle-même. Il donne une hydrazone qui se transforme immédiatement en pyrazol par perte d'eau.

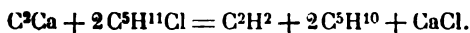


Le phényldiméthylpyrazoléthanoate d'éthyle se présente sous forme de beaux cristaux incolores, fondant à 88°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans l'eau. G. ANDRÉ.

Sur la stabilité des solutions de saccharose; ECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 130, p. 1261; 7.5.1900). — Si l'on fait passer un courant d'air stérilisé dans une solution de saccharose stérilisée, à la temp. ordinaire, le saccharose n'est pas modifié. Si les moisissures entrent en jeu, il y a inversion, puis formation de CO_2 et d'alcool. G. ANDRÉ.

Réaction du chlorure d'amyle sur le carbure de calcium; P. LEFEBVRE (*C. R.*, t. 130, p. 1036; 9.4.1900). — Si l'on fait passer des vapeurs de chlorure d'amyle sur du carbure de calcium chauffé au rouge naissant, on obtient : 1° des produits non chlorés, bouillant au-dessous de 45°, que l'on peut séparer par distillation en deux fractions (31-32°) et (35-37°). La première est constituée par de l' α -méthyléthyléthylène, la seconde par du triméthyléthylène; 2° des produits chlorés, de densité à 0° = 0,883, constitués par un mélange

de chlorures d'amyle. La première fraction (84-89°) est du chlorure d'amyle tertiaire, la seconde (89-94°) du chlorure d'amyle secondaire. — Pour étudier complètement cette réaction, l'auteur a fait une expérience quantitative en plaçant dans un tube à analyse organique les deux corps (chlorure et carbure) : on condense les liquides dans un mélange réfrigérant et on reçoit les gaz sur le mercure. Ceux-ci ont la composition suivante 0/0 : $C^2H^2 = 27$, $C^3H^4 = 10,8$, autres carbures éthyliques = 18,3, hydrogène = 43,9; la formation simultanée de $CaCl^2$, amylène et acétylène semble le phénomène fondamental :



G. ANDRÉ.

Action de l'isocyanate de phényle et de l'isothiocyanate de phényle sur les acides bibasiques; Elophe BÉNECH (*C. R.*, t. 130, p. 920; 2.4.1900). — L'auteur, cherchant à généraliser la réaction de M. Haller pour en déduire un procédé général de préparation des dianilides correspondant aux acides bibasiques, a obtenu, avec l'ac. malonique et l'isocyanate de phényle, la *dianilide malonique* en belles aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, fondant à 214°. Avec l'ac. sébacique, on obtient la *dianilide sébacique*, fondant à 198°; avec l'ac. azélaïque, la *dianilide azélaïque*, fondant à 185°. — Avec l'isothiocyanate de phényle, on devra retrouver dans chaque cas l'imide ou la diamide que donnait l'isocyanate, avec dégagement de COS au lieu de CO^2 . Mais l'ac. malonique, soumis à cette action, ne donne que de la diphenylurée et l'acétanilide. Au contraire, l'ac. succinique donne avec l'isothiocyanate les mêmes résultats qu'avec l'isocyanate, c'est-à-dire de la phényl-succinimide; l'ac. sébacique se conduit aussi de la même façon; avec les deux cyanates il se produit de la dianilide sébacique.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel alcool terpénique et sur ses dérivés; P. GEN-VRESSE (*C. R.*, t. 130, p. 918; 2.4.1900). — Le *pinénol* $C^{10}H^{16}O$ se prépare en dirigeant des vapeurs nitreuses dans du pinène ou essence de térébenthine, bien refroidi. Le produit de la réaction est entraîné par la vapeur d'eau : on rectifie ensuite. Le pinénol est un liquide jaunâtre, bouillant à 225° ($H = 740$ mm.); sa densité = 0,9952, son indice de réfraction = 1,497, insoluble dans l'eau; lévogyre, il donne en sol. chloroformique, pour la raie D, — 14°,66. Il fixe 1 mol. Br par addition, ce qui montre l'existence d'une double liaison. Distillé avec P^2O^5 , il donne du cymène. En présence

de CrO_3 et de SO^4H^2 , il se transforme en cétone, ce qui le caractérise comme alcool secondaire.

Pinénone $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$. — S'obtient en traitant le pinénol par le mélange chromique. Densité = 0,9953, lévogyre ($-21^\circ, 12$), bout à 131° ($\text{H} = 42$ mm.). Cette cétone fixe 1 mol. Br. La **pinénonoxime** $\text{C}^{10}\text{H}^{14} = \text{AzOH}$ s'obtient en traitant la pinénone par le chlorhydrate d'hydroxylamine; orthorhombique, fondant à 89° , lévogyre ($-22^\circ, 3$), bout à 170° ($\text{H} = 40$ mm.) avec décomposition partielle. Elle fixe 1 mol. Br.

G. ANDRÉ.

Nouveaux dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine; J. VILLE et Ch. ASTRE (*C. R.*, t. 130, p. 1256; 7.5.1900). — Les auteurs ont décrit récemment une combinaison chlorurée mercurique de l'antipyrine (*C. R.*, 130, p. 837) répondant à la formule $(\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O})^2\text{HgCl}^2\text{HCl}$. Dans des conditions analogues, ils ont obtenu les combinaisons bromurée et iodurée correspondantes. La **combinaison bromurée** s'obtient en dissolvant dans l'eau (300 cc.) 18 gr. HgBr^2 et 27 gr. KBr ; on mélange cette solution avec 30 gr. d'antipyrine dissoute dans 300 cc. d'eau, on ajoute alors de l'acide acétique à $1/10^\circ$ tant qu'il se forme un ppté. Tables rhomboïdales fondant à $115-116^\circ$, solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme. H^2S , dans la solution aqueuse du sel, donne un ppté noir peu abondant; NaOH et NaHCO^3 ne donnent pas de ppté; AzH^3 donne un ppté floconneux jaunâtre, KI un ppté blanc jaunâtre, soluble dans un excès de réactif. Ce corps est attaqué à froid par SO^4H^2 en dégageant HBr sans vapeurs de brome. Cette absence de brome a lieu également quand on traite le corps par SO^4H^2 et MnO^2 , elle est attribuable à la fixation de Br sur le noyau antipyrinique. — La **combinaison iodurée** se prépare d'une façon analogue à celle qui donne la combinaison bromurée. Elle fond à $119-120^\circ$; peu soluble dans l'eau, elle se dissout mieux dans l'alcool et CHCl^3 . Elle ne précipite pas par NaOH ou par NaHCO^3 . Elle dégage de l'iode au contact de SO^4H^2 et au contact de SO^4H^2 et de MnO^2 .

G. ANDRÉ.

Etude de l'hydrolyse du tissu fibreux; A. ETARD (*C. R.* t. 130, p. 1263; 7.5.1900). — L'auteur effectue cette hydrolyse au moyen de l'ac. sulfurique. 1 kilogr. de ligament sus-épineux de bœuf à l'état sec permet d'obtenir 1165 gr. de matières sucrées sèches, après 24 heures d'ébullition au contact de SO^4H^2 à 20°C saturation par la craie et évaporation. La matière ainsi obtenue est cristalloïde, peu colorée, très sucrée. On a séparé des solutions aqueuses des dépôts successifs A, B, C de plusieurs centaines d

mes chacun. Les analyses montrent la possibilité d'un fractionnement efficace en milieu aqueux; cette forte hydratation réduit de 12 0/0 le chiffre de l'azote 16,5, caractéristique des aminoïdes. Il semble que le tissu fibreux $C^{18}H^{78}Az^{13}O^{16}$ ait fixé O sans perdre autre chose que de l'ammoniaque. Une solution 0,01 gr. de la matière C, traitée par le mélange chromique, donne, si on la se condense dans le récipient un peu de $CAzH$, sans acides et, dans la cornue, il reste seulement du sulfate d'ammonium et l'ac. oxalique. La leucine ou acide α -amido-caproïque conduit aux transformations à des dérivés valérianiques ou butyriques: mais il n'a pas eu lieu ici. Le nitrate d'argent ammoniopotassique fortement réduit, ce qui montre encore une analogie avec les amides. Comme eux, en effet, les glucoprotéines sont converties en ac. oxalique par les alcalis et l'oxydation chromique. Le pouvoir rotatoire $+17^\circ$ de la leucine n'a pas été observé; à la distillation, les matériaux sucrés du ligament, même en présence de l'ac. ou de la poudre de zinc, ne se comportent pas comme des sucres; ils ne donnent que 3/100^e environ de base. Le tissu fibreux s'hydrolyse donc comme le ferait un polysaccharide, mais donne de quantités notables de leucines. G. ANDRÉ.

Etude de quelques transformations qui se produisent chez les plantes étiolées à l'obscurité; G. ANDRÉ (C. R., t. 130, 198; 30.4.1900). — L'étiollement d'une plante à l'obscurité agit en modifiant singulièrement les phénomènes de transpiration et, à l'état normal, l'ascension de l'eau et celle des sels que cette eau tient en dissolution, l'auteur a suivi la façon dont les éléments salins se comportent vis-à-vis des différentes transformations que l'on constate chez le végétal étiolé. A cet effet, il compare l'analyse de la graine initiale avec celle d'une plante développée à l'obscurité absolue pendant un certain temps et avec celle d'une plante qui végète normalement à la lumière pendant le même temps (jours environ). Les expériences ont porté sur le *lupin* et le *maïs*. — Le carbone total des plantes étiolées ne représente que la moitié, chez les plantes étiolées, de celui contenu dans la graine. L'azote total n'a pas changé. Les deux plantes étiolées (*lupin* et *maïs*) contiennent des quantités très différentes d'*asparagine*. Le *lupin* en contient 29,52 0/0 de la matière sèche, alors que le *maïs* en renferme que 1,81 0/0; le *maïs* a donc utilisé au fur et à mesure l'*asparagine* à la régénération de nouveaux albuminoïdes. Cette différence dont se comporte l'azote peut être comprise, si on considère ce qui se passe du côté des hydrates de carbone tant

solubles dans l'eau que saccharifiables par les acides étendus; leur provision est considérable dans le maïs étiolé (32,55 0/0 de la matière sèche); dans le lupin, ils ne représentent guère que le quart de la quantité précédente. La régénération des albuminoïdes au moyen de l'asparagine et des hydrates de carbone doit donc être plus facile dans le premier cas que dans le second. Le maïs étiolé transforme également en *cellulose* une partie de ses hydrates de carbone solubles; ceci n'a pas lieu chez le lupin. — Au point de vue des *matières salines* des plantes, on trouve que la *silice* est 30 fois plus abondante dans la plante étiolée que dans la graine de maïs, 15 fois plus abondante chez le lupin. La *chaux*, cent fois plus abondante dans la plante étiolée de maïs que dans la graine initiale, est stationnaire chez le lupin. Cette absorption de chaux est peut-être, dans le premier cas, en relation avec la transformation des hydrates de carbone solubles en cellulose, transformation qui n'a pas lieu dans le second cas. Le poids de l'*acide phosphorique*, rapporté à 100 plantes étiolées sèches, est le même dans la plante que dans la graine. La *potasse* n'a pas varié chez le lupin, ce qui doit être puisque son absorption est en relation avec la genèse de l'amidon; mais, chez le maïs étiolé, cette absorption a eu lieu: le même fait vient d'être signalé pour la chaux.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

Le fluor et ses composés; par H. MOISSAN, de l'Institut. Un fort volume grand in-8°, de xii-398 pages avec un portrait gravé et 21 figures dans le texte. Paris, G. Steinheil, 1900 (prix 15 fr.)

Nul n'était assurément mieux qualifié pour écrire ce livre, que l'éminent chimiste qui, au prix de mille difficultés et dangers, est parvenu le premier à isoler celui de tous les corps simples qui se signalait par les plus puissantes affinités. Cette découverte a eu un retentissement considérable en dehors même du monde scientifique, les phases en ont été retracées dans un grand nombre de mémoires distincts. M. Moissan a eu l'heureuse idée de résumer le tout en un grand exposé méthodique: tous ceux qui ont eu l'occasion de lire les principaux de ces mémoires ou qui ont eu la bonne fortune d'entendre l'auteur dans une de ses conférences sur ce

sujet, goûteront avec un nouveau plaisir, dans le livre offert au public l'extrême clarté avec laquelle les faits sont présentés, la critique sévère qui a présidé à leur classement. La description minutieuse des détails expérimentaux fera saisir l'importance des obstacles que M. Moissan, plus heureux que ses devanciers, a dû surmonter pour arriver à l'isolement du fluor et à la préparation de quelques-uns de ses composés. Voici du reste le plan de l'ouvrage.

Le premier chapitre est consacré à l'isolement du fluor : après un historique de la question, vient un exposé des premiers essais de l'auteur, qui ont mis sur la voie de l'obtention effective : action de l'étincelle électrique ou action du platine sur quelques gaz fluorés ; électrolyse du fluorure d'arsenic, enfin électrolyse de l'acide fluorhydrique et préparation du fluor. Le chapitre II décrit les appareils perfectionnés, moins coûteux et plus grands, employés en dernier lieu pour cette opération. Vient ensuite la description des propriétés physiques du fluor, densité, couleur, spectre, liquéfaction ; chaleur de formation de l'acide fluorhydrique. On traite ensuite des combinaisons diverses du fluor avec chacun des métalloïdes et de son action sur un grand nombre de composés de ceux-ci. Dans le chapitre qui vient après, sont étudiés en détail quelques-uns des fluorures de métalloïdes, trifluorure, pentafluorure, oxyfluorure et sulfofluorure de phosphore, fluorure d'arsenic, fluorure de carbone. Puis est de même passée en revue l'action du fluor sur les métaux ou sur leurs composés. Le chapitre VI a trait à l'action du fluor sur les substances organiques, ainsi qu'à la description d'un certain nombre d'éthers fluorhydriques. Diverses questions sont exposées dans la dernière division de l'ouvrage : détermination du poids atomique du fluor, action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre, composition en volumes de HF , place du fluor dans la classification des corps simples, conclusion. Enfin une bibliographie très complète, depuis le seizième siècle, est présentée d'abord par ordre alphabétique, puis par ordre chronologique.

Le soin apporté à l'impression typographique et le luxe de l'édition sont en parfaite harmonie avec le fond et la forme de l'ouvrage de M. Moissan. Le nom seul de l'auteur lui assure un très favorable accueil auprès du public.

L. BOURGEOIS

Osmium et ruthénium; par **MM. A. JOLY** professeur adjoint à Faculté des sciences de Paris, et **A. VÈZES**, professeur adjoint la Faculté des sciences de Bordeaux. 1 vol. in 8° de 11-256 pag avec 18 figures dans le texte. Fait partie de l'*Encyclopédie chimique* de Fremy, tome 3, 17^e cahier, 1^{er} fascicule. V^{re} C Dunod, Paris, 1900 (prix 15 fr.).

L'ouvrage que nous présentons aux lecteurs du *Bulletin* est des derniers fascicules à paraître de l'*Encyclopédie chimique*; appartient à la fin du tome 3 de cette vaste publication, celle devant comprendre le platine et ses congénères. Primitivement c'était H. Debray qui devait écrire l'histoire de ces métaux; M. Joly en fut ensuite chargé et la mort prématurée qui vint à son tour frapper ce dernier maître si regretté eut pour effet de retarder encore l'apparition des fascicules consacrés à la mine du platine. La continuation de ce travail fut alors dévolue à ses élèves MM. Leidié et Vèzes, qui trouvèrent du reste dans les papiers de leur maître d'importants fragments, notamment l'histoire entière du ruthénium, qu'ils n'eurent alors qu'à remettre au courant des derniers progrès de la science. Aujourd'hui paraissent avec le *ruthénium* de M. Joly, l'*osmium* dû à la plume de M. Vèzes. Le nom seul de ces auteurs, dont la compétence est bien connue et appréciée, nous dispense de faire un long éloge des monographies en question: qu'il nous suffise de dire que, très complètes, elles sont rédigées avec le plus grand soin et une parfaite clarté. L'osmium et le ruthénium appartiennent, comme on sait, à la classe des métaux rares; leur étude, qui sort un peu du cadre de l'enseignement classique, n'en présente pas moins un haut intérêt en raison de leur atomicité très variable, des relations d'analogie et d'isomorphisme qu'ils présentent avec des métaux très éloignés les uns des autres, des belles séries de composés ammoniacaux nitrosés ou cyanogénés qu'ils engendrent et sur lesquels les travaux de M. Joly ont jeté le jour le plus vif. Il reste assurément encore bien des points obscurs dans l'histoire de ces métaux peu connus et d'un maniement délicat; les chimistes qui seraient désireux de pousser plus avant dans cette voie ne sauraient trouver de meilleur guide et initiateur que l'ouvrage de MM. Joly et Vèzes.

L. BOURGEOIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUIN 1900.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

L'Annuaire pour 1900 de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole de physique et de chimie industrielle;

Un volume de l'*Encyclopédie chimique*, de Fremy : *Osmium et ruthénium*, par MM. Joly et Vèzes;

Diverses notes de M. Figuier : Ozoniseur à armatures formées par des poudres métalliques obtenues chimiquement; Appareil pour la préparation de l'acétylène par la combustion du gaz d'éclairage; Etude sur la purification du mercure; Régulateurs de température pour étuve;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie;

La Revue générale de chimie pure et appliquée;

Le Bulletin mensuel de la chambre de commerce française de Montréal;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apery;

Catalogue of the first from thousand samples in the soil collection of the division of soils;

The carbonic anhydride of the atmosphere;

The work of the agricultural experiments;

Deux extraits des *Atti del istituto botanico*, de M. Gino Pollacci;

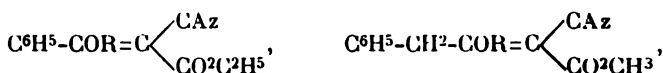
El boletin cientifico.

M. AUGER prépare l'iodure de méthylène, en faisant réagir, à 100°, l'iodoforme, sur une solution alcaline d'acide arsénieux dans la soude, en quantité suffisante pour former le sel AsO^3Na^3 ;

les rendements sont très bons, 90 0/0 environ de la théorie. Il a constaté que les sulfoarsénites se comportent avec l'iodure de méthyle d'une façon analogue aux arsénites, en formant le sel de sodium de l'acide méthylsulfoarsénique $\text{CH}^3\text{-As}=\text{S}^3\text{Na}^3$, dédoublé par les acides en sulfure de méthylarsine $\text{CH}^3\text{-As}=\text{S}$.

M. A. GAUTIER communique les résultats de ses recherches sur le dosage de l'hydrogène et du méthane dilués dans de grands volumes d'air.

MM. HALLER et BLANC en soumettant les sels argentiques des éthers benzoyl et phénylacétylcyanacétiques à l'action des iodures alcooliques ont obtenu des éthers énoliques répondant aux formules

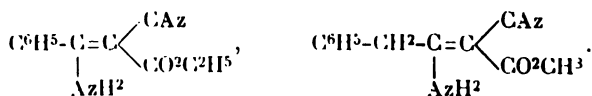


dans lesquels $\text{R} = \text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^3\text{H}^7$.

Bien que les éthers benzoyl et phénylacétylcyanacétiques se comportent à l'égard de l'eau différemment des éthers acétoxyanacétiques, les dérivés énoliques obtenus possèdent les mêmes propriétés générales que les composés énoliques correspondant aux éthers acétoxyanacétiques.

En effet, les éthers β -phényl- β -alcoyl et β -benzyl- β -alcoyl- α -cyanaacryliques, traités par de la potasse alcoolique, sont saponifiés et régénèrent les éthers benzoyl et phénylacétylcyanacétiques qui ont servi à les préparer.

Soumis à l'action de l'ammoniaque ils fournissent des dérivés aminés qui ont respectivement les formules



En résumé, malgré les différences constatées dans certaines propriétés, les éthers benzoyl et phénylacétylcyanacétiques se comportent, sous la forme de leurs dérivés argentiques, comme les sels d'argent des éthers acétoxyanacétiques.

Comme pour ces derniers, il y aurait là une sorte de tautomérisation du complexe $\begin{matrix} \text{CAz} \\ | \\ \text{-CO-CH-CO}^2\text{R} \end{matrix}$ en $\begin{matrix} \text{CAz} \\ | \\ \text{COH=C-CO}^2\text{R} \end{matrix}$, déterminée par l'introduction de l'argent dans ces molécules.

Cette transformation présente la plus grande analogie avec celle que fait subir au cyanogène l'addition d'argent. On sait, en effet, depuis les recherches classiques de M. A. Gautier, que lorsqu'on traite le cyanure d'argent par des iodures alcooliques, il se forme des *carbylamines*, tandis que le cyanure de potassium donne dans les mêmes conditions leurs isomères, les nitriles.

M. BERTRAND présente une note de M. Perdrix sur l'oxydation en liqueur acide des acides bibasiques au moyen du permanganate de potassium.

Société chimique de Paris, — Section de Lyon.

SÉANCE DU 4 MAI 1900.

Présidence de M. CAUSSE, président.

M. GALIMARD a étudié l'action du brome sur la cinchonidine, en appliquant à cet alcaloïde le procédé utilisé par M. Causse pour préparer les dérivés bromés de la morphine et de la codéine.

Ce procédé consiste en principe à faire agir sur les bases organiques le brome dissous dans HBr seul ou en présence d'acide acétique.

Cette méthode n'a jamais donné la monobromocinchonidine, malgré l'action de doses calculées d'élément halogène pour obtenir ce dérivé. Il se forme un mélange de tribromo et de dibromocinchonidine comme on le verra plus loin.

Cette circonstance tient probablement à la présence d'une double liaison qui fixe HBr pour se saturer. Toutefois l'auteur est arrivé à ne fixer qu'un atome de brome par l'action de HBr sur la cinchonidine.

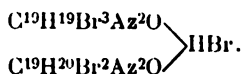
M. Galimard décrit : 1° l'action de HBr seul ; 2° l'action de Br en présence de HBr. L'action de l'acide bromhydrique de densité 40° B. sur le sulfate de cinchonidine donne des composés bromés variant suivant la température et la densité de l'acide : l'emploi de l'acide bromhydrique fumant à 63° conduit à une monobromocinchonidine que l'auteur décrira ultérieurement.

Action du brome dissous dans l'acide bromhydrique. — Lorsque sur la cinchonidine dissoute dans un mélange à parties égales

d'eau et d'HBr à 40° et chauffé au bain-marie on fait agir une solution de 25 gr. de brome dans 75 gr. d'acide bromhydrique, chaque goutte de ce réactif détermine la formation d'un précipité jaune orangé disparaissant assez rapidement au début; à mesure que la proportion de brome ajoutée augmente, la solubilité du précipité diminue et finalement celui-ci refuse de se dissoudre.

On abandonne alors le tout au refroidissement après l'avoir additionné de deux fois son volume d'eau distillée. Il se sépare un magma cristallin jaune. Dans la liqueur mère se trouve la bibromocinchonidine à l'état de bromhydrate.

Le précipité cristallin lavé, essoré, séché, puis purifié par cristallisations successives dans l'alcool donne un composé blanc en aiguilles fines fondant à 224-225° qui en se décomposant correspond à la formule



Ce dérivé, sous l'influence des alcalis caustiques ou carbonatés perd irrégulièrement du brome substitué, tandis que le carbonate de chaux lui enlève une simple molécule de brome laissant de la bibromocinchonidine; l'auteur s'appuyant sur ces faits pense que cet atome de brome est substitué à l'hydrogène de l'hydroxyle ainsi qu'il arrive pour les bromophénates de Benedict.

Liqueur. — La liqueur mère ayant abandonné le bromhydrate mixte précédent contient la bibromocinchonidine à l'état de bromhydrate. On ajoute à cette solution du carbonate de soude au 1/10° jusqu'à formation d'un précipité blanc jaunâtre que l'on recueille sèche et purifie. Analysé, il correspond à la bibromocinchonidine $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{Br}^2\text{Az}^2\text{O}$.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 25 MAI 1900.

Présidence de M. CAUSSE, président.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. PIZZERA a étudié l'action de l'aldéhyde salicylique sur la résorcine.

M. Pizzera, s'inspirant des recherches de M. Causse sur les acétals, a fait réagir, à la température ordinaire, l'aldéhyde salicylique sur la résorcine en solution sulfurique étendue et a obtenu un précipité blanc cristallisé.

Après dessiccation, le produit est coloré en rose, il est insoluble dans l'eau, dans la benzine, mais il se dissout dans l'alcool, l'éther, l'acétone, son point de fusion est 190°.

Si, au lieu d'opérer à froid, on opère à la température du bain-marie, après 1 heure de chauffe il commence à se former un précipité jaune cristallin qui augmente pendant 8 heures environ.

A l'état sec ce corps est un peu plus coloré que le précédent et il est insoluble dans tous les dissolvants neutres, sauf dans l'alcool bouillant qui en dissout une petite quantité; vers 200° il se décompose sans fondre.

L'analyse élémentaire de ces deux substances ainsi préparées conduit à la formule $C^{19}H^{16}O^5$.

L'auteur a fait réagir l'anhydride acétique sur ces deux composés et a obtenu avec l'un comme avec l'autre des éthers triacétiques.

L'éther acétique du produit préparé à froid est fusible à 110°; l'alcool, l'éther, la benzine le dissolvent très facilement.

L'éther du corps obtenu à chaud est au contraire infusible et insoluble dans tous les dissolvants neutres.

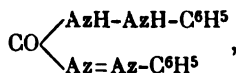
Des faits précédents M. Pizzera conclut que : 1° lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde salicylique sur la résorcine, en présence de l'acide sulfurique étendu, on a, à froid comme à chaud, des composés possédant toutes les propriétés des acétals et qui ne diffèrent que par leurs propriétés physiques; 2° que dans ces circonstances l'aldéhyde salicylique se comporte vis-à-vis de la résorcine comme une aldéhyde simple.

M. Albert MOREL fait don à la Société de sa thèse : *Les éthers phénoliques à fonctions mixtes et à fonctions complexes des acides carbonique, orthophosphorique et glycolique.*

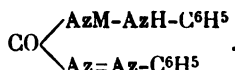
M. P. CAZENEUVE expose ses recherches sur la diphenylcarbazine symétrique.

Il confirme ce que l'on sait sur la transformation de ce corps en diphenylcarbazon sous les influences oxydantes, mais il montre que la fonction acide de cette diphenylcarbazon a été absolument inconnue.

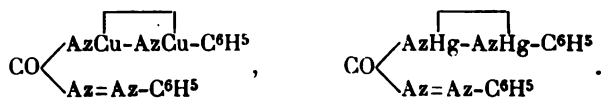
Ce dérivé qui a pour formule :



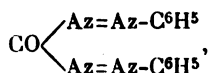
donne un ensemble de composés organométalliques correspondant à la formule :



M. Cazeneuve décrit en outre des composés cuivreux et mercurieux de la forme :



Ces corps remarquables solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme en violet et en bleu peuvent se transformer en un corps ayant pour formule :



qui sera prochainement l'objet d'une communication.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 109. — Sur les oxydes inférieurs du phosphore ; par M. BESSON.

J'ai pris connaissance, il y a quelque temps, d'un mémoire intitulé « Ueber niedere Oxyde des Phosphors » de MM. Michaelis et Pitsch, inséré dans les *Annales de Liebig*, de novembre 1899 et dont le *Bulletin de la Société chimique* a donné un résumé.

Je demande la permission de faire quelques remarques au sujet des conclusions des auteurs de ce mémoire.

Les auteurs soumettent à un examen critique les divers oxydes inférieurs du phosphore qui ont été décrits par Pelouze, Lever-

rier, etc., et dont les compositions sont résumées dans le tableau suivant :

Oxyde de Pelouze	P ³ O	85.32 % de P
Oxyde de Løverrier.....	P ⁴ O	88.58
Première comb. de Gautier.....	P ⁴ OH	87.94
Deuxième comb. de Gautier.....	P ⁵ O ³ H	89.08
Troisième comb. de Gautier.....	P ¹³ O ³ H ³	88.76
Oxyde phosphoreux de Besson	P ² O	79.49
Hydroxyde de phosphore d'hydrogène de Franke.....	P ⁴ H(OH)	87.32

Puis ils indiquent le but de leurs recherches et ici ; je cite textuellement :

« Bei unseren nachfolgenden Untersuchungen hatten wir hauptsächlich zwei Gesichtspunkte im Auge. Erstens haben wir alle von un untersuchten niederen Oxyde des Phosphors in alkoholisch wässrigem Alkali gelöst und aus dieser Lösung wieder ausgefällt, da man nur so die Sicherheit hat dass das untersuchte Präparat. nicht mit amorphem Phosphor oder festem Phosphorwasserstoff verunreinigt ist ; zweitens haben wir unsere Präparate vollständig analysirt, etc. ». Et ils concluent immédiatement. :

« Das Gesamtresultat war, dass mit Sicherheit « nur ein niederes Oxyd des Phosphors von der Zusammensetzung P⁴O existirt », das wir sin Folgerden der Kürze halber (nach dem Vorgange Le Verrier's) als Phosphorsuboxyd bezeichnen wollen ».

Je ferai remarquer que la phrase précédente est susceptible d'une double interprétation, soit qu'elle signifie qu'au point de vue des auteurs, il n'existe certainement qu'un oxyde inférieur du phosphore, soit que plus vraisemblablement les auteurs aient voulu dire qu'il n'existe avec certitude qu'un oxyde inférieur de phosphore. Et cependant, MM. Michaelis et Pitsch terminent leur mémoire par un nouvel examen critique et concluent que tous les oxydes inférieurs antérieurement obtenus étaient diversement impurs.

Je me propose de démontrer que ces conclusions dépassent de beaucoup la portée des travaux décrits dans le mémoire auquel je fais allusion. De ce qu'une substance se dissout plus ou moins complètement dans une solution alcoolique de potasse, et de ce que cette solution, additionnée d'un acide, laisse déposer un corps de composition P⁴O, est-on en droit de conclure qu'elle était formée du composé P⁴O plus ou moins impur. Evidemment non, et les auteurs en donnent une réfutation immédiate puisqu'ils préparent

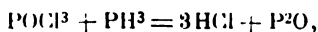
P⁴O en traitant du phosphore blanc par une solution alcoolique de potasse et précipitent par un acide, sinon l'on serait conduit à conclure que leur P blanc était P⁴O plus ou moins pur. Eh bien, un oxyde inférieur du phosphore tel que P³O peut se comporter vis-à-vis de la solution alcoolique de potasse comme le phosphore blanc, car il ne s'agit évidemment pas là d'une simple dissolution physique, mais d'une véritable réaction chimique conduisant à la formation d'une combinaison alcoolique phosphorée de nature inconnue, précipitable à l'état de P⁴O par l'addition d'un acide et rien ne s'oppose à ce que, avec formation de quantités variables d'H et de composés hydrogénés de P, le phosphore et ses oxydes inférieurs donnent la même combinaison, précipitable de la même façon par l'eau acidulée.

Ainsi, ce traitement ne peut donner aucune certitude au sujet de la nature intime de la substance traitée, tout au plus peut-il servir d'argument pour fortifier l'hypothèse que P⁴O est un composé défini.

D'ailleurs, MM. Michaelis et Pitsch semblent avoir limité leur traitement par la solution alcoolique de potasse à un petit nombre de produits dénommés oxydes inférieurs de phosphore; ainsi, il n'est fait allusion dans leur mémoire qu'à un seul des procédés qui m'ont fourni P³O et encore semblent-ils l'assimiler complètement à celui qui a fourni à M. Gautier le corps P⁴OH (action de PCl³ sur PO³H³).

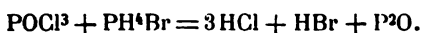
Or, c'est là une erreur, comme j'ai eu déjà l'occasion de le faire remarquer antérieurement, car, tandis que M. Gautier a opéré en vase clos, j'opérais en vase ouvert et dans un courant régulier de CO², et c'est par suite de cette circonstance que j'ai été amené à expliquer la présence de l'hydrogène dans le corps de M. Gautier P⁴OH = P³O + P³H, ce dernier résultant de l'action bien connue de PH³ sur PCl³.

Quant au procédé fondamental et extrêmement simple qui m'avait permis d'obtenir pour la première fois P³O, décrit dans une note publiée aux comptes rendus de l'Académie des sciences, il n'y est pas fait allusion. Je rappelle que l'oxyde phosphoreux se précipite sous forme de poudre jaune orangé dans l'action de PH³ sur POCl³ en présence d'une trace de HBr, réaction qui peut s'écrire :



en négligeant l'action de présence de HBr qui convertit POCl³ en

dérivés bromés et est constamment régénéré ou bien, ce qui revient au même, action de PH^4Br sur POCl^3 :



J'ai de plus retrouvé P^2O comme produit d'oxydation ménagée du P blanc en solution chlorocarbonique par courant d'air sec vers 50° . Tous ces produits, soumis à des analyses rigoureuses, m'ont tous conduit à leur attribuer la composition P^2O .

De l'ensemble de ces considérations, je conclus que la communication de MM. Michaelis et Pitsch n'est pas de nature à infirmer les résultats que j'ai obtenus antérieurement concernant l'oxyde phosphoreux P^2O .

N° 110. — Réaction par voie humide permettant d'obtenir directement l'iode mercurique et l'iode mercurieux à l'état cristallisé; par M. F. BODROUX.

L'iode mercurique cristallisé s'obtient en dissolvant un excès de ce corps amorphe dans une solution d'iode de potassium ou mieux dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; par refroidissement, il se dépose, soit en octaèdres aigus, soit en prismes quadratiques pyramidés d'un rouge vif. Sa modification jaune se prépare de deux manières, par sublimation et elle se présente alors en prismes orthorhombiques, par voie humide sous forme de tables rhomboïdales brillantes quand on ajoute un excès d'eau à une solution d'iode mercurique dans l'alcool.

J'ai observé qu'en laissant en contact à la température ordinaire une petite quantité d'iode d'éthyle ou de méthyle avec un grand excès d'une solution d'un sel de mercure au maximum, il y a production d'iode mercurique. La formation de ce composé est due à une double décomposition favorisée par une faible solubilité dans l'eau de l'éther iodhydrique, et l'iode HgI^2 prenant très lentement naissance au sein du liquide, se dépose dans certains cas, en cristaux volumineux.

Cette expérience réussit avec le chlorure, le nitrate, le sulfate de mercure, mais c'est avec l'acétate mercurique que j'ai obtenu les plus belles cristallisations. Le dissolvant paraît avoir une influence, car dans deux solutions alcooliques, l'une de chlorure mercurique et d'iode d'éthyle, l'autre d'acétate mercurique et d'iode de méthyle, il n'y a pas eu de réaction à froid. La concentration du sel, la nature de l'iode organique semblent également

jouer un certain rôle : l'iodure de méthyle est préférable à l'iodure d'éthyle et m'a donné de meilleurs résultats :

Le mode opératoire employé est le suivant :

Dans un ballon je place 200 gr. d'eau distillée contenant solution 10 gr. d'acétate mercurique et j'ajoute 5 gr. d'iodure de méthyle. Après avoir agité pendant quelques instants j'abandonne le tout au repos. Au bout de 20 à 30 minutes sur les parois du vase et à la surface du liquide on voit apparaître quelques petits cristaux jaunes, puis des lamelles rouges, carrées, dont le nombre va en augmentant. Au bout d'une douzaine d'heures le fond du vase est couvert par une belle cristallisation qu'il ne reste qu'à recueillir et à sécher.

J'ai ainsi obtenu des lames transparentes, d'un rouge vif, quelques-unes ont plus d'un centimètre de longueur.

Le produit de la réaction est bien l'iodure mercurique, ses propriétés le caractérisent nettement : en effet, il est soluble dans l'iodure de potassium, il se sublime facilement en cristaux jaunes citron. Chauffé en tube capillaire il devient jaune vers 130°, revient rouge vers 230° puis fond à 253-254° en un liquide rouge sale.

Les cristaux jaunes qui prennent naissance au début de l'opération se transforment, lentement à la lumière, rapidement quand on les frotte en iodure rouge. Ils constituent donc la modification jaune de ce corps.

Etant donné ce résultat, j'ai songé à appliquer la même réaction aux sels mercuriels, dans l'espoir d'obtenir par voie humide cristallisé l'iodure Hg^2I_2 . Ce corps a déjà été préparé à l'état cristallin, par voie sèche en chauffant en tubes scellés l'iodure de mercure en proportions convenables (1), par voie humide faisant bouillir pendant plusieurs heures un excès d'iodure avec solution saturée d'azotate mercuriel et en laissant refroidir lentement (2).

L'expérience a vérifié mes prévisions. En ajoutant à une solution de nitrate mercuriel saturée et froide quelques grammes d'iodure de méthyle ou d'éthyle indifféremment, et en agitant le mélange, il se produit au bout d'une ou deux minutes un trouble qui va en augmentant rapidement. Puis des paillettes jaunées, miroitantes se forment avec abondance et se déposent sur les parois, ou restent à la surface du liquide ou elles se réunissent en houppes de plusieurs millimètres de longueur. La réaction

(1) YVON, *Comptes rendus*, t. 76, p. 1607.

(2) STROMAN, *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 473.

s'effectue sans élévation de température. Il ne reste qu'à recueillir et à sécher ces cristaux.

Il faut avoir bien soin de laisser reposer le mélange aussitôt que la liqueur commence à se troubler, car la précipitation pourrait avoir lieu à l'état amorphe, mais lorsqu'une petite quantité d'iodure mercureux s'est déposée, on peut sans inconvénient agiter la masse pour activer la réaction.

Le composé qui a pris naissance et dont l'aspect rappelle l'iodure de plomb cristallisé est bien l'iodure mercureux. En effet, la lumière le décompose lentement, l'iodure de potassium le dédouble rapidement en mercure et en iodure mercurique qui se dissout. Chauffé en tube capillaire il devient rouge vers 70° et fond à 290° en un liquide noir.

La préparation de cet iodure cristallisé est très rapide et peut par suite très bien s'effectuer comme expérience de cours.

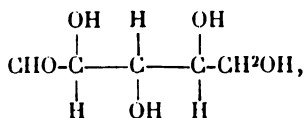
(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 111. — Synthèse partielle de l'érythrite gauche; par M. L. MAQUENNE.

La théorie prévoit l'existence de quatre tétrites dérivées du butane, dont deux doivent être inactives, par nature ou par compensation, et deux actives, optiquement inverses l'une de l'autre.

On ne connaît encore que les deux premières, bien que la synthèse de l'érythrite racémique, effectuée par M. Griner en 1893 (1), implique nécessairement la présence, dans la molécule de ce corps, de deux antipodes droit et gauche, correspondant aux deux acides tartriques actifs.

L'obtention par Wohl d'un tétrose dérivé de l'érythrite ordinaire, en partant de l'arabinose (2), permettait d'espérer celle de ses isomères par application de la même méthode à d'autres pentoses convenablement choisis. C'est en effet ce qui a lieu lorsqu'on remplace l'arabinose par le xylose ou sucre de bois, qui répond à la formule



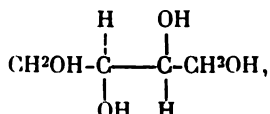
et par conséquent possède, dans le système de notation que j'ai

(1) *Comptes rendus*, t. 117, p. 553.

(2) *Berichte*, t. 32, p. 3636.

proposé pour définir les stéréoisomères (1), la structure du *pentanetétrolal* $\frac{2.4}{3} 5$.

Par dégradation de son côté aldéhydique ce corps se transforme en *butanetriolal* $\frac{3}{2} 4$ qui à son tour se change, sous l'action de l'amalgame de sodium, en une tétrite



dont la dissymétrie est semblable à celle de l'acide tartrique gauche, et qui par conséquent représente la *L. érythrite* ou *butanetétrol* $1 \frac{3}{2} 4$.

Cette dégradation s'effectue régulièrement par la méthode de Wohl, en transformant le xylose en oxime, puis, par déshydratation de cette dernière, en nitrile acétylxyloïque, que l'ammoniac convertit, par perte d'acide cyanhydrique et saponification simultanée, en une combinaison d'acétamide et de *L. tétrose*. Cette dernière substance, hydrolysée par l'acide sulfurique étendu, fournit enfin le *tétrose* libre, qu'il ne reste plus qu'à hydrogéner.

La suite d'opérations que nous venons d'énumérer nous a fourni un certain nombre de corps nouveaux qui dérivent, soit du xylose initial, soit de la *L. érythrite* finale. Nous ne ferons ici que les décrire succinctement, réservant leur étude détaillée pour un mémoire ultérieur; ils n'ont du reste pas encore été analysés (2).

Le xylose nécessaire à ces recherches a été préparé par l'excellente méthode de M. Bertrand, c'est-à-dire par hydrolyse de la poudre de noyaux d'abricots, qui en fournit environ 12 0/0 de son poids.

Xylosoxime. — On l'obtient comme tous les composés du même groupe, en faisant agir une solution alcoolique chaude et concentrée d'hydroxylamine sur le xylose en poudre; la liqueur est évaporée dans le vide ou simplement concentrée sur le bain-marie, à une douce température.

(1) *Les sucres*, p. 14.

(2) Ces composés, intermédiaires entre le *L. xylose* et le *L. érythrose*, ont été préparés sur mes indications par M. Dhommée, licencié ès sciences, à qui j'avais proposé ce travail comme sujet de thèse, dans mon laboratoire.

La xylosoxime forme une masse incristallisable, visqueuse à froid, qui se ramollit et devient semi-fluide à 100°; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et très soluble même dans l'alcool, d'où l'éther la précipite à l'état sirupeux.

Nitrile acétylxyloxylique. — Ce corps prend naissance, comme son isomère arabonique décrit par Wohl, lorsqu'on chauffe l'oxime précédente avec un excès d'anhydride acétique (5 p.) et un peu d'acétate de sodium récemment fondu; il se précipite, par addition d'eau, sous la forme d'un sirop brun qui ne tarde pas à cristalliser, surtout si l'on agite fréquemment. On le purifie par essorage, lavages à l'eau froide et cristallisation dans l'alcool.

Le rendement est d'environ 86 0/0, par rapport au poids du xylose primitif, ce qui correspond, en admettant que ce corps est isomère du nitrile tétracétylarabonique, à 41 0/0 de la théorie.

Le nitrile acétylxyloxylique cristallise sous la forme de paillettes blanches ou légèrement jaunâtres, qui fondent à 81°,5 et commencent à se sublimer vers la température de 100°. Il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud et fond dans l'eau bouillante en prenant l'aspect d'une huile dense qui se solidifie de nouveau par le refroidissement.

L'alcool ordinaire et l'alcool méthylique le dissolvent aisément.

Relativement stable en présence de l'eau pure ou acidulée, à froid, il se décompose rapidement au contact des alcalis en perdant une molécule d'acide cyanhydrique et laissant un résidu riche en érythrose. Cette propriété lui est commune avec tous les composés similaires qui dérivent du glucose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose.

Erythrose-acétamide. — Pour préparer cette substance il suffit d'évaporer rapidement, sur le bain-marie, une solution de nitrile acétylxyloxylique dans un excès d'ammoniaque ordinaire (12 p.); l'addition d'oxyde d'argent qui, d'après Wohl, favorise le départ de l'acide cyanhydrique, nous a paru plus nuisible qu'utile, en ce sens qu'elle allonge singulièrement la durée d'une opération qui, avec l'ammoniaque seule, peut être terminée en moins d'une heure. Le rendement est d'ailleurs du même ordre.

Lorsque la liqueur, qui s'est colorée en brun, a pris la consistance d'un sirop léger, on laisse refroidir et onensemence avec quelques fragments de matière provenant d'une préparation antérieure : le tout se prend alors en une masse cristalline que l'on délaye dans l'alcool à 95° et que l'on essore à la trompe.

Les eaux-mères, évaporées et reprises par l'alcool, fournissent

une nouvelle quantité de produit que l'on sépare de la même manière.

Le rendement est d'environ 30 0/0, par rapport au nitrile acétylxyloïque, ce qui équivaut à 26 0/0 du poids du xylose primitif.

L'érythrose-acétamide cristallise sous la forme de petits prismes incolores et brillants qui fondent à 166°; elle est très soluble dans l'eau, quoique non déliquescence, très peu soluble dans l'alcool fort et tout à fait insoluble dans l'éther.

Elle se dédouble par ébullition avec les acides minéraux étendus en ses composants, c'est-à-dire en un mélange de *l.* érythrose, d'acétamide et d'acétate d'ammonium. On n'a pas essayé jusqu'à présent d'en extraire l'érythrose à l'état de pureté; nous reviendrons plus tard sur ce point.

l. Erythrite. — Pour l'obtenir on commence par hydrolyser l'érythrose-acétamide, au moyen de l'acide sulfurique étendu et bouillant, puis on neutralise par la soude, on évapore dans le vide et on agite avec de l'amalgame de sodium à 3 0/0 en ayant soin de maintenir toujours la liqueur légèrement acide, pour éviter l'action isomérisante d'un excès d'alcali. Après environ une heure, lorsque le mélange ne réduit plus le réactif de Fehling, on neutralise avec soin, on concentre sur le bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation, on reprend par l'alcool pour séparer les sulfates de sodium et d'ammonium insolubles, on passe au noir, on évapore nouveau, on reprend une dernière fois le résidu sirupeux par 4 ou 5 fois son volume d'alcool absolu, on sature d'acide chlorhydrique gazeux et enfin on ajoute un léger excès d'aldéhyde benzoïque, qui précipite immédiatement l'érythrite à l'état d'acét insoluble.

On recueille ce dernier après 24 heures, on le lave avec l'alcool à 50°, jusqu'à ce que le liquide ne manifeste plus de réaction acide, et on le soumet à l'hydrolyse, en le faisant bouillir pendant environ une demi-heure avec dix fois son poids d'alcool renfermant de trois à quatre centièmes d'acide sulfurique.

Lorsque la dissolution est complète on chasse l'alcool et l'aldéhyde benzoïque mise en liberté par un courant de vapeur d'eau on neutralise par la craie, on évapore sur le bain-marie et reprend par l'alcool absolu bouillant.

Cette dernière solution, suffisamment concentrée, dépose bien des cristaux de *l.* érythrite pure.

Le rendement final est de 6 à 7 0/0, par rapport au xylose employé, soit en moyenne 8 0/0 de la théorie.

La *l.* érythrite cristallise dans l'alcool sous la forme de fines aiguilles brillantes et dans l'eau sous la forme de prismes allongés, volumineux et très différents par leur aspect extérieur des cristaux d'érythrite ordinaire.

Extrêmement soluble dans l'eau, même à froid, elle donne des dissolutions sirupeuses, de saveur sucrée, qui cristallisent indifféremment au contact d'un cristal d'érythrite droite ou gauche. Elle n'est pas hygrométrique.

L'alcool absolu la dissout à chaud en plus grande quantité que son isomère inactif et l'abandonne par refroidissement à l'état cristallisé.

La *l.* érythrite fond nettement à 88°; elle est volatile déjà sous la pression normale et distille inaltérée dans le vide comme son isomère naturel.

Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$, en solution aqueuse à 6 0/0, a été trouvé égal à $+4^{\circ},3$; en solution alcoolique étendue (1,5 0/0) il change de signe et prend une valeur voisine de -15° . C'est donc, avec son inverse optique, le plus actif de tous les alcools polyvalents de la série des sucres.

L'essai cryoscopique (d'après M. Dhommée) a donné un abaissement du point de congélation égal à $0^{\circ},90$ pour une solution aqueuse à 6 0/0, ce qui conduit au poids moléculaire 121, sensiblement identique à celui de l'érythrite inactive.

Enfin l'analyse a fourni les résultats suivants. Trouvé : C, 39,20; H, 8,18 — Calculé pour $C^4H^{10}O^4$: C, 39,34; H, 8,20.

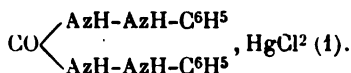
Ces données, qui ne sauraient laisser aucun doute sur la nature du produit que nous venons de décrire, concordent exactement, sauf le sens du pouvoir rotatoire, avec celles que M. Bertrand vient de nous fournir à la suite de son étude si intéressante des produits d'hydrogénation de l'érythrulose ou érythrocétose. Les deux nouvelles tétrites représentent donc bien les deux antipodes de l'érythrite active, que l'on ne connaissait encore qu'à l'état de combinaison ou de mélange dans le produit de synthèse de M. Griner, dérivé du crotonylène ou butadiène symétrique.

Leur structure géométrique se trouve établie, directement pour l'une, indirectement pour l'autre, par leurs rapports, indiqués plus haut, avec le xylose ordinaire, que l'on sait appartenir à la série gauche.

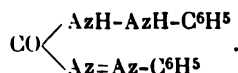
Nous reviendrons sur ces corps intéressants dès que nous aurons pu en rassembler une quantité suffisante pour poursuivre leur étude avec fruit.

N° 412. — Recherches sur la diphénylcarbazine symétrique.
Composés organo-métalliques de la diphénylcarbazine;
 par **M. P. CAZENEUVE.**

La diphénylcarbazine symétrique ou urée de la phénylhydrazide est la mieux connue des carbazides. Son étude est cependant très incomplète. Skinner et Ruhemann ont signalé la coloration violette qu'elle donne avec le sulfate de cuivre, puis la combinaison moléculaire qu'elle forme avec le bichlorure de mercure correspondant à la formule



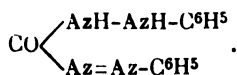
Sous les influences oxydantes, action du bioxyde de manganèse, de l'oxyde de mercure et j'ajoute du bioxyde de plomb, elle se transforme en diphénylcarbazine avec perte de 2 atomes d'hydrogène



La potasse alcoolique détermine également cette transformation (2).

La diphénylcarbazine régénère la diphénylcarbazine sous l'influence de la poudre de zinc.

J'ai repris cette étude et j'ai constaté que la diphénylcarbazine donne des combinaisons organo-métalliques de la forme



Bien plus, les sels de cuivre et les sels de mercure donnent des dérivés cuivreux et mercurieux remarquables

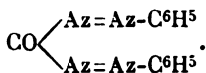


J'ai enfin reconnu que ces composés organo-métalliques au sein de certains dissolvants organiques, chloroforme, benzène, —

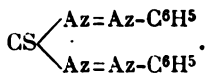
(1) SKINNER et RUHEMANN, *Bull. Soc. chim.*, t. 53, p. 551.

(2) HELLER, *Ann.*, t. 263, p. 274.

sans l'intervention des acides, sans que la lumière ou la chaleur paraissent activer la réaction — se transforment avec perte de métal en carbodiazide encore inconnue



La sulfocarbodiazide, composé analogue paraît seule avoir été isolée (E. Fischer)

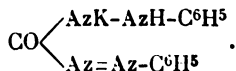


Je montrerai d'ailleurs dans une note spéciale que cette carbodiazide peut, très facilement se préparer soit aux dépens de la diphénylcarbazine, soit aux dépens de la diphénylcarbazonne sous l'influence de l'acétate d'argent.

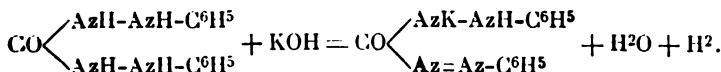
I

a) *Diphénylcarbazonne potassique*. — 15 gr. carbazine sont bouillis 1/4 d'heure avec 15 gr. potasse caustique au sein de 200 gr. alcool à 93°. Par refroidissement on obtient une cristallisation en masse de diphénylcarbazonne potassique, sous forme de paillettes brillantes d'aspect violet foncé à reflets mordorés. Un essorage à la trompe et une dessiccation sur une aire en plâtre laissent ces cristaux sensiblement purs.

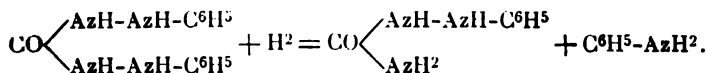
Cette combinaison correspond à la formule



L'analyse a donné : K, 13.82 0/0; la théorie exige 14.02. La réaction s'opère suivant l'équation :



Il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. L'hydrogène à l'état naissant transforme une molécule de diphénylcarbazine en phénylsemicarbazide et en aniline



On peut aussi préparer cette diphénylcarbazonne potassique par

action du potassium au sein du toluène. Un seul atome de potassium réagit, avec dégagement de 3 atomes d'hydrogène par passage de la diphénylcarbazine à l'état de diphénylcarbazon. Malgré une ébullition prolongée, nous n'avons pu combiner 2 atomes, bien que le caractère symétrique de la molécule le fasse prévoir théoriquement.

Pratiquement on chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant 12 gr. de carbazine avec 2 gr. de K au sein de 500 gr. toluène.

L'attaque est assez vive. Au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée. Il se dépose une poudre violette amorphe qui cristallise dans l'alcool en ajoutant un excès d'alcali.

Ce sel potassique est soluble avec une belle teinte rouge acajou, dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. Il est peu soluble dans l'éther et le benzène. La solution aqueuse ou alcoolique s'altère assez rapidement en présence d'un petit excès d'alcali. De la nuance rouge acajou, elle passe au jaune. Il se forme du carbonate potassique et divers corps, et en outre, la carbodiazide.

La diphénylcarbazon s'obtient en précipitant la solution aqueuse du sel potassique par l'acide sulfurique. On fait cristalliser dans le benzène. Ce corps a déjà été décrit.

b) *Diphénylcarbazon sodique*. — Le composé sodique se prépare comme le dérivé potassique en faisant bouillir pendant un quart d'heure au réfrigérant ascendant 15 gr. de diphénylcarbazine avec 15 gr. de soude caustique au sein de 200 cc. alcool à 93°.

On obtient par refroidissement des cristaux en paillettes de couleur marron rouge qui ont donné à l'analyse : Na, 9.20 0/0; la formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzNaAz} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ exige 8.77.

Cette combinaison sodique est soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme; elle est peu soluble dans l'éther. Comme le dérivé potassique, elle s'oxyde au sein de l'eau ou de l'alcool, en présence d'un excès d'alcali, avec formation de carbonate sodique, de carbodiazide et de corps résinoïdes.

On peut préparer la diphénylcarbazon sodique comme le composé potassique, en faisant bouillir, au sein du toluène, une molécule de carbazine avec un atome de sodium soit 24^{gr},4 de carbazine, 2^{gr},3 de sodium au sein de 1000 gr. de toluène. L'attaque est assez vive. Il se dégage abondamment de l'hydrogène.

Peu à peu se dépose insoluble une poudre marron offrant tous les caractères de la combinaison monosodée obtenue au sein de l'alcool.

c) *Diphénylcarbazones* zincique, plombique, etc. — Les dérivés alcalins ci-dessus décrits se prêtent à la double décomposition avec les sels métalliques.

Les acétates de zinc, de plomb, de cuivre, de mercure, de fer, de chrome, de nickel, de cobalt, etc. donnent des précipités au sein de l'eau avec la solution aqueuse de diphénylcarbazone potassique.

Ces précipités varient, comme couleur, du rouge cerise au violet et au bleu.

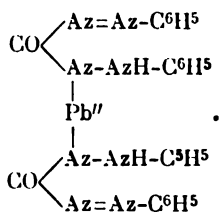
Les combinaisons zincique, plombique, de ferrosium, de nickel, de cobalt, de cadmium, etc. sont rouge cerise. Le composé cuprique est violet. Le composé mercurique est bleu. La combinaison ferrique est brune et celle de platine rouge acajou.

Ces combinaisons, véritables laques capables de teindre comme nous le verrons dans une étude spéciale, sont solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone. Elles sont très solubles dans le chloroforme, moins dans l'éther. Suivant les solvants une même laque est colorée avec des nuances un peu différentes.

Les sels d'alcaloïdes ne donnent pas de précipités avec la diphénylcarbazone potassique ou sodique. Les sels d'argent font la double décomposition et donnent un composé bleu violacé qui se décompose instantanément à froid avec dépôt d'argent métallique. Il en est de même du chlorure d'or.

Ces laques ne cristallisent pas de leurs dissolvants. Elles se décomposent avec vivacité par la chaleur.

A l'analyse, elles donnent des chiffres qui concordent avec les dérivés monométalliques comme les sels alcalins. Le sel plombique répond à la formule



L'analyse par voie électrolytique a donné : Pb, 29.6 0/0; la théorie exige 30.1.

On peut encore préparer cette laque plombique directement en faisant bouillir au sein de l'alcool à 93° la carbazide avec l'acétate neutre de plomb. Une coloration rouge groseille intense se développe qui est la coloration propre de la diphénylcarbazone plom-

bique au sein de l'alcool. Mais la réaction est incomplète : une addition de PbO^2 achève la réaction qui devient très vive. En employant les proportions théoriques, la solution alcoolique filtrée et concentrée donne la laque sous forme de poudre amorphe marron à reflets cramoisis.

Toutes les laques des métaux diatomiques correspondent à ce type plombique. J'ai analysé les combinaisons cuprique et mercurique par voie électrolytique.

J'ai obtenu pour le cuivre : Cu, 11.24 0/0; la théorie exige 11.72. Pour le mercure : expérience, 28.69 0/0; la théorie exige 29.35.

d) *Diphénylcarbazonne cuivreuse*. — Elle se prépare en versant une molécule de diphénylcarbazine symétrique mise en solution alcoolique dans une solution aqueuse de 2 mol. d'acétate de cuivre, soit 12 gr. de diphénylcarbazine dissous dans 500 gr. alcool à 93° et versés dans deux litres eau distillée refroidie vers 5° et contenant 20 gr. acétate de cuivre neutre cristallisé.

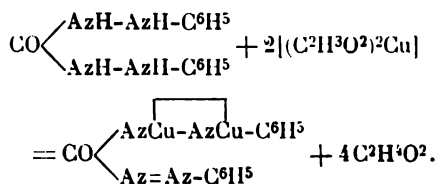
Le précipité d'aspect violet foncé, avec des reflets mordorés, est recueilli sur un filtre, puis lavé rapidement à l'eau distillée glacée, et desséché dans le vide.

Au-dessous de 100° à l'étuve il se décompose avec explosion.

Le cuivre dosé par voie électrolytique et l'azote par un Kjeldhal, vu l'impossibilité de comburer ce corps par les méthodes ordinaires, a donné, après dessiccation dans le vide : Cu, 34.17;

Az, 15.09. La formule $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzCu} \cdot \text{AzCu} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ exige : Cu, 34.7; Az, 15.34.

Les proportions indiquées dans la préparation ne laissent libre après la réaction ni acétate de cuivre ni diphénylcarbazine. On constate simplement l'acide acétique mis en liberté. Le corps se forme d'après l'équation suivante :



Cette diphénylcarbazonne cuivreuse est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, mais surtout très soluble dans le chloroforme.

On obtient une solution violette éclatante. Cette solution chloro-

formique s'altère spontanément surtout avec le concours d'un peu d'alcool.

Il se dépose du chlorure cuivreux en même temps qu'il se forme de la carbodiazide signalée plus haut. En évaporant à siccité la solution chloroformique devenue verdâtre, et en reprenant par l'eau distillée chaude, on sépare d'une matière goudronneuse la carbodiazide cristallisée, qu'on purifie par cristallisation au sein de l'alcool. Cette diphénylcarbazonne cuivreuse s'altère spontanément avec le temps au contact de l'air et de l'humidité. Elle devient partiellement insoluble dans ses dissolvants habituels auxquels elle donne non plus une teinte violette mais une teinte verdâtre.

Elle est attaquée violemment par l'acide azotique. Au contact des acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et à froid, elle subit une transformation intéressante dont je poursuis l'étude.

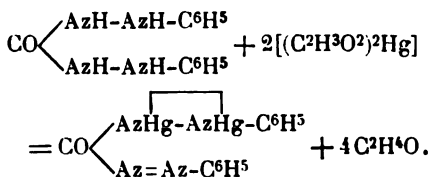
La diphénylcarbazine en solution hyalrocoolique, en raison de la production de cette diphénylcarbazonne cuivreuse d'une coloration violette intense, est un réactif très sensible des sels cuivriques, qui dépasse la sensibilité du ferrocyanure de potassium.

Toutefois il est indispensable d'opérer en solution neutre. Je reviendrai dans une note spéciale sur cette réaction précieuse en chimie analytique.

e) *Diphénylcarbazonne mercurieuse*. — L'acétate mercurique donne, comme l'acétate de cuivre, un dérivé mercurieux avec la diphénylcarbazine. La stabilité de ce corps, en présence des acides même concentrés, en fait un composé organo-métallique remarquable.

On le prépare en versant une solution alcoolique de diphénylcarbazine (12 gr. dans 500 gr. alcool à 93°) au sein d'une solution aqueuse de 31^{gr},8 acétate mercurique dans 2 litres eau distillée.

Il se forme un précipité bleu intense qui reste partiellement en solution à la faveur de l'acide acétique devenu libre. L'addition d'un peu de carbonate de soude rassemble le précipité en saturant une portion de l'acide acétique libre. Le corps se forme d'après l'équation

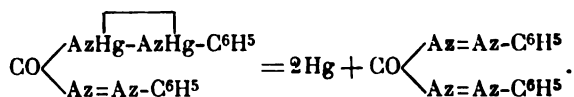


après lavage à l'eau, ce dérivé mercurieux séché dans le vide a donné à l'analyse : Hg, 61.98 0/0; la théorie exige 62.69.

Ce dérivé mercurieux n'est pas oxydable comme le dérivé cuivreux. Il est beaucoup plus stable à la chaleur et se décompose bien au delà de 100°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther, mais très soluble dans le chloroforme.

Avec le temps, le corps subit une modification moléculaire et devient partiellement insoluble dans ses dissolvants. D'autre part, la benzine qui le dissout en bleu se décolore peu à peu avec le temps; elle devient jaunâtre. L'évaporation permet d'isoler de la carbodiazide.



J'ai constaté du mercure métallique au sein du dissolvant. Une autre partie du mercure reste combinée sous une forme que je n'ai pas déterminée. J'ajoute que la benzine employée renfermait du thiophène comme toute benzine du commerce. J'ignore encore si ce dernier produit est l'agent de cette transformation du composé organo-métallique mercurieux.

Une des particularités curieuse que présente la diphénylcarbazine est de se combiner directement avec le mercure à haute température. Chauffe-t-on du mercure de 170 à 200° dans une capsule, la diphénylcarbazine projetée en poudre à la surface, fond et développe immédiatement une coloration violet pensée intense. Il est facile après refroidissement de dissoudre le corps dans le chloroforme. L'attaque a lieu au point de fusion du corps (165-170°). Au delà de 200° le composé organo-métallique formé noircit et se décompose. Ce composé est-il identique ou non au dérivé mercurieux précédemment décrit? Je ne saurais le dire. La teinte plus violacée du corps formé par attaque directe du mercure donne à penser qu'on a affaire à un dérivé différent.

Notons que la diphénylcarbazine attaque le mercure dans les mêmes conditions.

Cette formation par voie directe d'un composé mercuriel organo-métallique rappelle l'attaque directe du cuivre par l'acétylène. La production de composés organo-métalliques par réaction directe des composés organiques sur les métaux n'est donc pas exceptionnelle.

Ajoutons que la diphénylcarbazine donne cette réaction bleue, c'est-à-dire produit des dérivés mercuriels organo-métalliques

avec les composés à acides organiques et avec le nitrate mercurique. Mais elle se comporte d'une autre façon avec les sels mercuriels à éléments halogènes. Le sublimé corrosif HgCl_2 donne une combinaison moléculaire. Les iodures, bromures et le cyanure de mercure ne paraissent donner aucune réaction.

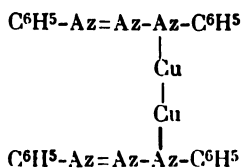
En se plaçant dans certaines conditions, le phénomène de coloration bleue donnée par la diphenylcarbazine peut être utilisé dans la recherche qualitative du mercure. La sensibilité peut être considérable.

Je reviendrai dans une note spéciale sur cette application intéressante à la chimie analytique.

II

La production de ces composés organo-métalliques aux dépens de la diphenylcarbazine ou de son dérivé asymétrique, la diphenylcarbazon, n'est pas pour nous étonner. Le groupement $\text{CO}.\text{AzH}$ devait théoriquement avoir un caractère acide et donner des dérivés métalliques, bien qu'il ne décompose pas les carbonates.

Il nous paraît intéressant de rapprocher les corps que j'ai décrits des composés cuivreux signalés, il y a peu de temps, par M. Meunier et formés avec le diazoamidobenzène (1)



Les trois atomes d'azote voisins présentent un caractère acide, comme dans l'acide azothydrique.

Sans doute les dérivés azoïques et diazoïques nous fourniront-ils d'autres exemples analogues en poursuivant les recherches dans cette voie.

La parenté du mercure et du cuivre donne à penser que l'obtention des deux groupes de dérivés doit marcher parallèlement.

En terminant je ferai encore un rapprochement qui me paraît intéressant. Alphonse Combes a signalé dans son mémoire sur les

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23-24, p. 103.

dicétones que l'acétylacétone agitée avec l'acétate de cuivre en cristaux et du chloroforme développe une magnifique coloration violette. Le chloroforme dissout en violet l'acétylacétone cuprique formée.

La diphénylcarbazide agitée avec l'acétate de cuivre et le chloroforme donne la même réaction violette.

Ce sont de belles expériences de cours permettant de mettre en relief des affinités parallèles entre les groupements organiques $\text{CO} \cdot \text{AzH}$ des carbazides et $\text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}$ des dicétones.

N° 113. — Sur quelques combinaisons du diantipyrineméthane (formopyrine) ; par M. G. PATEIN.

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 1022; 1897), nous avons étudié la nature des combinaisons de l'*antipyrine avec les aldéhydes* et montré que l'union qui se fait toujours par le *carbone*, n'a jamais lieu par l'azote, tandis qu'au contraire le *chloral*, qui est un *aldéhyde chloré*, s'unit à l'*antipyrine* par l'intermédiaire d'un atome d'*azote*, en donnant un composé beaucoup moins stable. Nous avons considéré les corps résultant de l'union de l'*antipyrine* et d'un aldéhyde comme des dérivés du *méthane* et donné au premier terme de la série, à celui correspondant à l'*aldéhyde formique* le nom d'*antipyrine-méthane*; il avait déjà reçu le nom de *méthylène-biantipyrine* et celui de *formopyrine*. Il avait été obtenu pour la première fois et parfaitement décrit par Guido Pellizarri (*Gazz. chim. ital.*, 1889, p. 413; *Id.*, t. 26, part. II); nous avons essayé d'obtenir différentes combinaisons de ce corps.

I. — Combinaison de l'iode et de la formopyrine.

On a pris 10 gr. d'*iode* et 10 gr. de *formopyrine* et fait dissoudre chacun de ces corps dans 150 à 200 cc. d'alcool à 95°; on verse ensuite presque goutte à goutte la solution d'iode dans celle de *formopyrine* en agitant continuellement; on voit bientôt de fines aiguilles se former dans le liquide et augmenter à chaque addition d'iode; le mélange terminé, on abandonne le liquide au repos pendant quelques heures dans un endroit frais, puis on recueille les cristaux sur un filtre sans plis, on les lave à l'alcool à 95°, et l'on laisse sécher à l'air.

cristaux ont tout à fait l'aspect et la couleur de l'iode, mais ne se fixent jusqu'à une température assez élevée, n'émettent pas de vapeur et ne colorent pas le papier amidonné sec. Si on les chauffe dans un tube capillaire, ils ne passent pas à l'état liquide à 135° et ce n'est qu'à une température plus élevée qu'ils dégagent des vapeurs d'iode et commencent à se décomposer.

Le corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage à l'ébullition; peu soluble dans l'éther; le chloroforme le dissout mieux. Il est décomposé par les alcalis; si on le chauffe par de la soude étendue, il se décolore et se transforme en un composé blanc qui, dissous dans le chloroforme, séparé par extraction de celui-ci et examiné après évaporation de ce chloroforme, a été reconnu comme de la *formopyrine*; nous avons vu sous l'influence des alcalis en solution aqueuse, cette combinaison iodée se dédoublait quantitativement en *formopyrine* et en *alcalin*. C'est sur cette réaction que nous nous sommes appuyés pour établir sa composition. On opérât sur 1 gr. de matière traitée par 30 cc. d'eau additionnée de soude caustique et on la mit en contact, en agitant fréquemment jusqu'à ce que le mélange fût incolore; on épuisait par le chloroforme, on évaporait celui-ci dans un verre de montre, et on pesait; il est bon d'ajouter du chloroforme, pendant l'évaporation, un peu d'éther ordinaire pour avoir la formopyrine hydratée et bien cristallisée; pour doser, on évaporait la solution alcaline à siccité, on calcinaient fortement et on reprenait par l'eau; la solution était neutralisée par HCl étendue à 500 cc.; l'iodeure formé était dosé volumétriquement par le procédé Personne à l'aide d'une solution titrée de chlorure d'urique. On a trouvé ainsi :

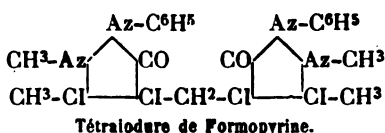
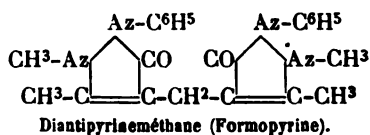
	I.	II.
	gr	gr
Formopyrine (avec une molécule d'eau de cristallisation)	0,434	0,442
Iode	0,565	0,558

ce qui correspond à la combinaison d'une molécule de formopyrine avec quatre atomes d'iode qui exige :

Formopyrine (anhydre)	0,433
Iode	0,566

Comment se fixent les quatre atomes d'iode? En considérant la structure du diantipyrine-méthane qui contient deux doubles liai-

sons, il y a tout lieu d'admettre que celles-ci disparaissent et que l'iodure formé a la constitution suivante :



On a vu plus haut que si on traite cet iodure par un alcali, la formopyrine est régénérée; il en est de même avec la *poudre d'argent*. Nous avons traité 2 gr. de tétraiodure par un léger excès d'*argent précipité*, en présence d'alcool absolu; la réaction se fait à froid, mais plus rapidement encore en chauffant légèrement; le liquide se décolore entièrement; on le filtre pour séparer l'iodure d'argent formé et dont le poids correspond exactement à celui de l'iode; on laisse évaporer à l'air libre et on reconnaît que le résidu cristallin est de la *formopyrine*.

II. — Combinaison de la formopyrine avec les diphénoles sulfoconjugués.

J'avais montré dans le même travail que, tandis que l'*antipyrine* se combine aux *monophénols*, *diphénols*, *triphénols*, il n'en est plus de même pour la *formopyrine* qui est incapable de fournir ce genre de combinaison; mais j'indiquais qu'il se forme de nouveaux composés, lorsqu'on opère à 100° en présence d'acide sulfurique.

Formopyrine et pyrocatechine. — Ces deux composés ne se combinent pas entre eux, mais si on opère à 100° en présence d'acide sulfurique, on obtient un corps cristallisé. On a pris 10 gr. de *formopyrine* et 10 gr. de *pyrocatechine*, qui après mélange, ont été délayés dans 100 cc. d'acide sulfurique à 66°, le tout a été versé dans un ballon et celui-ci maintenu pendant 3 heures à 100° dans un bain-marie bouillant. Après refroidissement, le liquide devenu pâteux est mélangé avec 10 à 12 fois son poids d'eau; le mélange est bien agité et abandonné au repos. Le lendemain il s'est déposé des cristaux que l'on recueille, qu'on lave à l'alcool et qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool à 60° à l'ébullition. On obtient ainsi des cristaux brillants, presque incolores, inso-

bles dans l'eau, dans le chloroforme; peu solubles dans l'alcool 95° surtout à froid, davantage à l'ébullition; ils se dissolvent assez bien dans l'alcool à 60° bouillant; leur point de fusion est 60-262°.

La solution de ce composé a une réaction *acide* et ne précipite pas par le *chlorure de baryum*, mais elle est décomposée par les alcalis; en traitant les cristaux par de la soude étendue et agitant avec du chloroforme, puis faisant évaporer celui-ci, on obtient comme résidu de la *formopyrine*; d'autre part, la solution alcaline neutralisée donne avec le *perchlorure de fer* une coloration *verte* que les alcalis font virer au *rouge*, de plus si on fait fondre le composé avec de la soude et du *nitrate de potasse*, on constate qu'il se forme du *sulfate* alcalin; ces différentes réactions montrent bien que le composé résulte de la combinaison de *formopyrine* avec un *acide pyrocatechinesulfonique*. Comme la pyrocatechine peut donner deux acides monosulfoconjugués, nous avons cherché auquel des deux nous avions affaire ici.

Pour cela, nous avons préparé l'*acide pyrocatechine-3-sulfonique* par le procédé indiqué par Cousin (*Ann. Chim. Phys.*, 1897) : on chauffe 3 heures, au bain-marie, 5 gr. de *pyrocatechine* et 10 gr. d'acide sulfurique, le mélange reste liquide; il est dissous dans l'eau et traité par le carbonate de baryum; la liqueur maintenue très légèrement acide est filtrée et évaporée jusqu'à commencement de cristallisation; on obtient ainsi le sel de baryum de l'acide pyrocatechine-3-monosulfonique. Je l'ai décomposé par l'acide sulfurique et, après filtration, mélangé à une solution de formopyrine dans l'alcool à 95°; au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux qui ont été reconnus identiques à ceux que nous avons obtenus en chauffant la pyrocatechine avec la formopyrine en présence d'acide sulfurique; le composé que nous avons obtenu est donc une combinaison de *formopyrine* et d'*acide pyrocatechine-3-monosulfonique*.

Pour établir la composition de ce sel, nous avons dosé : 1° son *acidité*, volumétriquement avec une solution titrée de soude, avec le phénolphthaléine comme indicateur; 2° le *soufre* par fusion avec de la soude et du nitrate de potasse, puis précipitation à l'état de sulfate de baryte; 3° la *formopyrine* en traitant 1 gr. de matière par la soude étendue et le chloroforme et évaporant celui-ci. Nous avons ainsi trouvé :

	I.	II.
Acidité (én SO^3H)	11.90 %	11.65 %
Formopyrine	72.10	73.20
Soufre	4.74	•

Ce qui correspondrait à $(C^{23}H^{24}Az^4O^2, H^2O)^5(C^6H^3.OH.OH.SO^3H)^4$
_{1 2 3}

soit 4 molécules d'acide pyrocatéchinemonosulfonique pour 5 de formopyrine, formule exigeant :

Acidité (en SO^3H)	11.61 %
Formopyrine.....	72.75
Soufre.....	4.58

Formopyrine et hydroquinone. — Nous avons opéré pour l'*hydroquinone* comme pour la pyrocatéchine et obtenu un corps parfaitement cristallisé en aiguilles incolores, fondant à 218-220° e, présentant au point de vue de la solubilité les mêmes propriétés que la combinaison précédente. L'analyse du composé a été effectuée de la même manière, mais les chiffres obtenus concordent mieux avec une combinaison se faisant molécule à molécule. En effet, j'ai trouvé :

	I.	II.
Formopyrine.....	69.10 %	68.80 %
Soufre.....	5.34	5.53

La combinaison molécule à molécule de *formopyrine* et d'*acide hydroquinonemonosulfonique* exigerait :

Formopyrine.....	68.12 %
Soufre.....	5.36

Il ne peut y avoir de doute sur la constitution de l'acide hydroquinonemonosulfonique formé, celui-ci n'ayant pas d'isomère.

Formopyrine et résorcine. — Nous avons déjà signalé l'existence du composé qui se forme quand on chauffe à 100°, 10 gr. de *formopyrine*, 10 gr. de *résorcine* et 100 cc. d'acide sulfurique. En opérant comme pour les deux composés précédents, on obtient des cristaux incolores fondant à 220°. L'analyse a donné :

	I.	II.
Acidité (en SO^3H).....	11.40 %	11.70 %
Formopyrine.....	73.30	73.50
Soufre.....	4.74	"

Ce qui montre que la combinaison de formopyrine avec l'*acide résorcinemonosulfonique* formé se fait comme dans le cas de la pyrocatéchine.

Comme il existe plusieurs dérivés sulfoconjugués de la *résorcine*, nous avons cherché quel est celui qui entre en combinaison avec la formopyrine dans les conditions où nous avons opéré. Pour cela

nous avons préparé l'acide *résorcine*monosulfonique par le procédé indiqué par MM. G. Darzens et Dubois (*Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 26, p. 57) et obtenu ainsi le sel de baryte de la *résorcine* sulfonconjuguée $\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH.}^1\text{OH.}^3\text{SO}_3^4\text{H}$. En décomposant le sel de baryte par l'acide sulfurique, filtrant et ajoutant une solution alcoolique de formopyrine, nous avons obtenu des cristaux identiques à ceux qui se forment quand on chauffe la formopyrine et la *résorcine* dans l'acide sulfurique; la combinaison qui se fait alors résulte de l'union de la formopyrine avec l'acide *résorcine-4-monosulfonique*.

N° 114. — Sur les essences de néroli et de petit-grain; par MM. JEANCARD et SATIE.

MM. Charabot et Pillet ont montré (*Bull.*, 1898, t. 3, p. 854), que la teneur en éthers (comptés en acétate de linalyle $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^2$) varie de 10 et 20 0/0 pour l'essence de néroli et de 50 à 70 0/0 pour celle de petit-grain.

Nous avons pris les constantes physiques et la teneur en éthers des essences de néroli distillées dans notre usine pendant le mois de mai 1899; nous donnons ces chiffres dans le tableau suivant ainsi que nos observations sur l'état du temps pendant la cueillette des fleurs.

Ces chiffres, ainsi qu'on peut le voir, amènent aux mêmes conclusions que ceux obtenus par MM. Charabot et Pillet sur des échantillons fournis par notre maison en 1898.

Les rendements paraissent augmenter vers la fin du mois de mai, le temps restant beau. Ils diminuent les jours de pluie. A ce propos, nous rappellerons que l'inverse se produit pour la rose, dont les rendements ne sont élevés que les jours de pluie ou de temps couvert.

La teneur en éthers ne semble dépendre ni de l'origine de la fleur, ni du temps. Nous avons cherché à nous rendre compte si une partie des éthers n'est pas saponifiée pendant la distillation, comme nous l'avions déjà constaté pour la lavande.

On attribue généralement à cette saponification, sur laquelle aucun document n'a encore été publié, la différence de parfum qui existe entre la fleur d'oranger et l'essence de néroli.

Nous avons fait un extrait alcoolique d'essence de fleurs d'oranger en agitant avec de l'alcool suivant la méthode habituelle, une huile de vaseline à la fleur d'oranger. En opérant à très basse tempéra-

ESSENCE DE RÉROLI.	ORIGINE.	OBSERVATIONS.	RENDMENT pour 1000 kilogr. de fleurs.	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°.	POUVOIR ROTATOIRE $d = 10$ cm.	ÉTHERS O. en acétate de linalyte.	DATE de la distillation.
I.....	Cannes.....	Beau temps.....	kg 0,933	0,8746	+4,16'	11,70	14 mai 1890.
II.....	Cannet.....	—.....	0,940	0,8746	+4,30	12,71	14 —
III.....	Antibes.....	—.....	0,940	0,8726	+4,40	10,78	14 —
IV.....	Cannet.....	Vent d'Est.....	1,000	0,8701	+4,32	15,92	16 —
V.....	Antibes.....	—.....	0,960	0,8749	+3,13	17,66	16 —
VI.....	Antibes.....	Pluie.....	0,930	0,8736	+3,50	15,43	17 —
VII.....	Cannet.....	—.....	0,890	0,8758	+3,56	15,68	17 —
VIII.....	Cannet.....	—.....	0,930	0,8736	+4,58	14,70	17 —
IX.....	Cannes.....	Beau temps.....	0,910	0,8756	+3,90	16,17	18 —
X.....	Cannet.....	—.....	0,950	0,8712	+4,42	11,70	18 —
XI.....	Antibes.....	—.....	1,066	0,8716	+4,30	13,47	18 —
XII.....	Cannet.....	—.....	1,181	0,8729	+5,05	14,45	19 —
XIII.....	Antibes.....	—.....	1,150	0,8723	+4,90	13,47	19 —
Communelle de la récolte de 1849.....			0,963	0,8758	+4,08	15,19	
Maximum.....			1,181	0,8758	+5,05	17,66	
Minimum.....			0,930	0,8701	+3,13	10,78	
ESSENCES DE PETIT-GRAIN.			POIDS SPÉCIFIQUE A 15°.	POUVOIR ROTATOIRE.	ÉTHERS %.		
Petit-grain bigarade, I.....			0,9046	— 5° 10'	52,50		
— II.....			0,9066	— 4,11	67,84		
— III.....			0,9007	— 2,49	47,14		
— IV.....			0,9023	— 3,16	51,16		
Petit-grain citronnier.....			0,8764	+13,90	12,25		
— mandarine.....			—	+ 0,14	46,06		

ture, pour éviter toute altération, nous avons séparé l'essence de l'alcool. Le produit ainsi obtenu possédait les propriétés suivantes :

Poids spécifique à 20°	0,9220
Ethers 0/0	23.76

1 kilogr. d'huile de vaseline ayant reçu une infusion de 10 kilogr. de fleurs d'oranger contient 10 gr. de cette essence dont l'odeur est franchement différente de celle du néroli, quoique la teneur en éthers ne soit pas de beaucoup plus grande.

Pour avoir une détermination exacte des éthers saponifiés, nous avons appliqué à l'étude du néroli la méthode qui nous a permis de mesurer la saponification des éthers pendant la distillation. Le problème est beaucoup plus complexe que pour l'essence de lavande, aussi n'avons nous pu le résoudre d'une façon aussi nette.

400 kilogr. de fleurs ont été distillés avec 800 kilogr. d'eau. On a recueilli 460 kilogr. d'eaux distillées et 0^{kilogr.}410 d'essence de néroli.

Il est resté dans l'alambic 340 kilogr. d'eau avec la fleur bouillie. On a dosé les éthers de l'essence et l'acidité des eaux.

Néroli. — Nous avons trouvé 16,60 0/0 d'éthers, soit 0^{gr.}170 d'acétate de linalyle par kilogr. de fleurs.

Eaux distillées. — L'acidité (comptée en C²H⁴O²) a été de 0^{gr.}096 par litre, soit 44^{gr.}160 pour les 460 kilogr. d'eau et 0^{gr.}110, pour 1 kilogr. de fleurs.

Eau résiduelle. — Le dosage de l'acidité n'a pu être effectué, à cause de la grande quantité de matières colloïdales contenues dans les eaux.

L'acidité des eaux distillées calculée en acétate de linalyle donne le chiffre de 144^{gr.}256 pour les 400 kilogr. de fleurs traitées, soit 0^{gr.}360 par kilogr. de fleurs. Ce chiffre est sensiblement le double de celui que l'on a trouvé dans le dosage direct des éthers du néroli. Il est certainement trop élevé, la quantité d'acides libres trouvés ne doit pas avoir comme unique origine la saponification des éthers. Pour nous en convaincre, nous avons fait l'essai suivant :

Nous avons mis de la fleur d'oranger bien fraîche et broyée en infusion dans deux fois son poids d'eau. Dès le début il y a fermentation; la quantité d'acides formés augmente assez rapide-

ment puis se ralentit. L'acidité, comptée en $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$, mesurée à différents moments est de :

^{gr} 3,00 par kilogramme de fleurs après 15 heures.				
5,96	—	—	21	—
7,30	—	—	40	—

On ne peut réduire en équation les phénomènes qui se passent pendant la distillation de la fleur d'oranger. Il y a certainement saponification des éthers pendant cette distillation. Jusqu'à ce que des expériences plus concluantes aient été faites, nous pensons que la teneur réelle, minimum en éthers de l'essence de fleur d'oranger est de 23,76 0/0. Nous disons minimum, car malgré toutes les précautions que nous avons prises, il a pu se produire une saponification partielle, dans le traitement de la vaseline.

Nous ignorons malheureusement la proportion d'éthers qu'aurait contenue le néroli extrait par distillation des fleurs qui nous ont donné ce chiffre de 23,76. Mais la plus grande teneur en acétate de linalyle que nous ayons remarquée dans une essence de néroli étant de 18 0/0, nous pensons que 5 à 6 0/0 d'éthers au moins se trouvent saponifiés dans la distillation de la fleur d'oranger.

(Travail fait aux laboratoires de la maison Jeancard et Gazan, à Cannes.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la teneur en fer de l'hémoglobine de cheval; L. LAPICQUE et H. GILARDONI (*C. R.*, t. 130, p. 1333; 14.5.1900). — On admettait que la proportion de fer dans l'hémoglobine de cheval s'élevait à 0,45, 0,47 0/0, lorsque Bunge et Zinoffski donnèrent le chiffre moyen de 0,335 0/0. Les auteurs ont effectué la préparation de l'hémoglobine par deux procédés, l'un rapide, permettant de l'obtenir en 24 heures, l'autre, plus lent, demandant quelques jours. Dans le premier cas, la teneur en fer était de 0,29 à 0,30 0/0; dans le second, de 0,34, 0,29, 0,33, 0,34. La première série de chiffres paraît être celle qui représente la teneur en fer du produit le plus semblable à l'hémoglobine telle qu'elle existe dans le sang la seconde série correspond à un produit déjà altéré. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1900.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être élu membre non résident :

M. LOCQUIN, 10, rue du Lycée, à Nancy, présenté par MM. BOUVEAULT et GUNTZ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un volume intitulé : *Traité des altérations et falsifications des substances alimentaires*, par MM. A. Villiers et Eug. Collin;

Les fermentations rationnelles (vins, cidres, hydromels, alcools), de G. Jacquemin;

Les nouveautés chimiques pour 1900, par M. Camille Poulenc;

Un volume de Scientia : *la Tonométrie*, par M. Raoult;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach;

Le Bulletin mensuel de la Chambre de commerce française de Montréal;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apéry.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, de A. F. Holleman;

L'indigo pur B. A. S. F., publié par la Badische Aniline und Soda Fabrik de Ludwigshafen-sur-le-Rhin;

Annali del Laboratorio chimico centrali delle Gabelle, publié sous la direction de M. le Dr Vittorio Villavecchia;

Primeiros elementos de química analytica mineral e organica, par M. A. J. Ferreira da Silva;

Sobre uma reacção da cocaína e seus sales, par M. A. J. Ferreira da Silva;

As aguardentes naturais de bagaço et de vinho e os alcooes industriais, par M. A. J. Ferreira da Silva;

Eaux minérales de Vidago, source campilho, par M. A. J. Ferreira da Silva ;

El boletin cientifico ;

Trois livraisons du *Laboratorium et Muséum*.

M. BROCHET expose les résultats auxquels il est arrivé en électrolysant une solution concentrée d'hypochlorite de sodium en présence d'une quantité plus ou moins grande d'alcali ; dans tous les cas, à côté de réactions chimiques secondaires, mais régies par la loi de Faraday, il se produit des réactions complètement indépendantes qui, avec la réduction et l'oxydation électrolytiques, doivent contribuer à limiter la teneur des solutions électrolytiques d'hypochlorites.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 20 JUIN 1900.

Présidence de M. GUNTZ.

M. P. TH. MULLER expose le commencement de ses recherches physico-chimiques sur certains composés oximidés de la série grasse (*Ann. Chim. Phys.*, 1894, t. 4, p. 502 à 535 ; *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 390). Les éthers isonitrosocyanacétiques du

type $\begin{array}{c} \text{CAz-C(O)R} \\ \parallel \\ \text{AzOR'} \end{array}$ sont des corps liquides, sensiblement incolores.

Tous ont une réfraction et une dispersion moléculaires sensiblement supérieures à celles qu'on peut calculer à l'aide des modules ordinaires, y compris ceux de l'azote récemment déterminées par M. Brühl. Il semble que les deux radicaux négatifs qui existent simultanément dans la molécule *exercent l'un sur l'autre une action réciproque qui exalte l'activité optique de chacun d'eux*.

Ses acides libres méthylés et éthylés, ainsi que leurs sels de soude, ont été examinés en solution aqueuse quart normale. Ils présentent une grande exaltation optique et cependant (comme pour les éthers), l'incrément de CH_2 est normal si on compare deux homologues. Par contre, la différence Na-H est bien plus grande que celle qui caractérise les acides ordinaires de la série grasse. On peut en conclure que la constitution des sels de sodium

jaunes est différente de celle des acides libres à peu près incolores et de celle des éthers. Il est probable que la molécule ionisée et colorée est à chaîne fermée. On sait, en effet, que les sels colorés de l'acide violurique et d'autres dérivés à chaîne fermée semblent posséder un second noyau (Guinchard, *Berichte*, 1899, t. 32, p. 1723).

M. BOUVEAULT a fait réagir le chlorure d'isobutyryle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé en suspension dans l'éther. Il a obtenu un mélange d'isobutyrylacétylacétate d'éthyle et de la combinaison énolique isomère, mélange qu'il a pu séparer en dissolvant le premier dans l'eau de baryte.

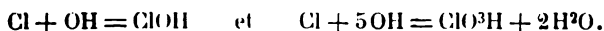
L'isobutyrylacétylacétate d'éthyle est un liquide incolore, bouillant à 114° sous 15 mm. L'eau à 140° en tube scellé le dédouble en acide carbonique, alcool et isobutyrylacétone, caractérisée par son sel de cuivre volatil et cristallisé. La soude étendue et bouillante employée molécule à molécule dédouble le même composé en acétate de sodium et isobutyrylacétate d'éthyle, liquide incolore à odeur d'estragon, bouillant à 93-94° sous 16 mm.

Ces deux dédoublements sont intéressants en ce qu'ils fournissent une méthode aisément généralisable pour la préparation des homologues supérieurs de l'acétylacétone et de l'acétylacétate d'éthyle substitués dans les CH³ terminaux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 115. — Sur l'impossibilité de la formation primaire du chlorate de potassium par voie électrolytique; par M. André BROCHET.

MM. Haber et Grinberg (1) ont admis que les hypochlorite et chlorate, obtenus par l'électrolyse d'un chlorure alcalin, étaient toujours formés par réaction primaire par décharges des ions Cl et OH d'après les équations :



Wohlwill (2), Fürster, Jorre et Müller (3) ont établi par des

(1) HABER et GRINBERG, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 16, p. 198, 329 et 438.

(2) WOHLWILL, *Zeit. Elektrochem.*, t. 5, p. 52.

(3) FÜRSTER, JORRE et MÜLLER, *Zeit. Elektrochem.*, t. 6, p. 74.

essais d'ordre varié qu'il n'en était rien en ce qui concerne les hypochlorites et que les ions Cl formés à l'anode, passent à l'état moléculaire. Le chlore ainsi obtenu réagit sur l'alcali de la cathode par voie purement chimique.

En ce qui concerne le chlorate, Wohlwill, Lorenz et Wehrlin (1) admettent qu'il provient de la décharge des ions ClO et OH. Færster, Jorre et Müller, après avoir établi qu'en milieu neutre l'hypochlorite donne du chlorate, par voie purement chimique, sous l'influence de l'acide hypochloreux formé par l'anode, pensent que le processus est tout à fait différent en milieu alcalin et reprenant l'hypothèse d'Éttel (2) admettent que dans ces conditions le chlorate est formé uniquement par réaction primaire.

Dans quelques travaux précédemment publiés (3), j'ai démontré comme les auteurs précédents que le chlorate de potassium électrolytique, provient évidemment, en milieu neutre ou légèrement alcalin, de l'hypochlorite existant en solution et me basant sur des expériences précédentes suffisamment nettes, mais encore incomplètes, j'émettais l'opinion que en milieu alcalin le chlorate provient également de l'hypochlorite.

Je reviens aujourd'hui sur cette question.

Si dans une cuve électrolytique on introduit de l'oxyde de cobalt, l'hypochlorite formé sera détruit avec dégagement d'oxygène, il n'y aura donc pas de chlorate secondaire et seul le chlorate obtenu par action primaire subsistera. Les chlorates comme cela est admis, et comme je l'ai vérifié à nouveau ne sont pas décomposés en présence d'oxyde de cobalt. L'action sur les hypochlorites, lente à froid est très rapide vers 60-70°.

L'inconvénient de ce procédé résultait de ce que l'oxyde de cobalt assez dense tombait rapidement au fond du vase, son action diminuait considérablement de ce fait. Finalement, en employant une forte dose d'oxyde, je suis arrivé à de bons résultats.

Comme il est maintenant admis par tous les auteurs ayant étudié la question, que, en milieu neutre, le chlorate provient uniquement de l'hypochlorite, je laisserai de côté les expériences y ayant trait pour passer simplement en revue celles qui se rapportent aux essais en milieu alcalin. Voici comment j'ai opéré :

(1) LORENZ et WEHRLIN, *Zeit. Elektrochem.*, t. 6, p. 309, 408, 419, 437, 445 et 461.

(2) ÉTTEL, *Zeit. Elektrochem.*, t. 5, p. 1.

(3) BROCHET, *Comptes rendus*, t. 129, p. 134 et 718; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 196.

Je me suis servi de l'appareil déjà décrit [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 23, p. 198], en remplaçant le bocal par un verre de Bohême forme haute de 150 cc. dans lequel les électrodes plongeaient jusqu'au fond. Cette électrolyseur était placé dans un bain-marie réglé à 70°, il était monté en tension avec un voltamètre à gaz tonnant, et les appareils de réglage et de mesure nécessaires.

J'opérai dans les mêmes conditions que précédemment avec une intensité de 2 ampères soit :

$$D_a = D_c = 0,045 \text{ amp. par centimètre carré.}$$

1° Solution contenant pour 125 cc. 20 gr. de chlorure de potassium et 4 gr. de potasse caustique. Dans ces conditions d'alcalinité, l'appareil se trouve rapidement en marche normale, en effet la quantité d'hypochlorite que l'on peut constater est très faible, le degré chlorométrique étant inférieur à 0°,1.

La quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur, se répartit de la façon suivante pour chaque électrode.

Oxygène dégagé.....	45 0/0
Oxygène combiné (oxydation).....	55
Hydrogène dégagé.....	93
Hydrogène combiné (réduction).....	7
Oxydation effective.....	48 (55-7)

L'opération a duré une heure, le dosage du chlorate a donné 0^{sr},730 au lieu de 1^{sr},52 demandé par la théorie pour 2 ampères-heure, soit un rendement de 48 0/0.

J'ai ajouté alors à la solution 1 gr. de chlorure de cobalt cristallisé, dissous préalablement dans un peu d'eau, cette addition a été faite en battant énergiquement pour bien diviser l'oxyde formé.

En électrolysant à nouveau on obtient alors pour 100 cc. de gaz au voltamètre, 99 à 99,5 à l'électrolyseur, c'est donc du gaz tonnant à peu près pur, l'oxydation représente alors 1 ou 2 0/0, la réduction est nulle (naturellement).

L'expérience est donc bien convaincante.

Si on laisse déposer l'oxyde de cobalt, l'oxydation s'élève peu à peu et peut arriver à 20 0/0, la réduction se fait alors légèrement mais il suffit d'agiter, pour avoir à nouveau les résultats précédents.

J'ai laissé marcher l'essai pendant 3 heures 1/2, l'augmentation de chlorate fut de 0^{sr},09, au lieu de 5^{sr},35 demandés par la théorie pour 7 ampères-heure.

2° Un autre essai fut fait dans les mêmes conditions, en ajoutant au liquide 8 gr. de potasse au lieu de 4.

Avec cette teneur on ne peut déceler la présence de l'hypochlorite. La quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur se répartit de la façon suivante :

Oxygène dégagé.....	65 %
Oxygène absorbé (oxydation).....	35
Hydrogène dégagé.....	95
Hydrogène absorbé (réduction).....	5
Oxydation effective	30 (35-5)

En ajoutant comme dans le cas précédent 1 gr. de chlorure de cobalt la réduction tombe à 0 et l'oxydation à 1 ou 2 0/0. Cette légère oxydation peut être attribuée à la rapidité de la transformation de l'hypochlorite en chlorate, qui est telle comme nous l'indiquions précédemment que l'on ne peut constater la présence de l'hypochlorite dans le liquide au cours d'une électrolyse normale.

D'autres expériences faites dans diverses conditions, ont donné des résultats analogues.

Conclusions. — Les essais précédents montrent donc d'une façon absolument nette et irréfutable que dans l'électrolyse des chlorures alcalins, contrairement aux hypothèses d'Éttel, Haber et Grinberg, Fœrster, Jorre et Müller, *la formation du chlorate n'est jamais due à une action primaire, mais se fait toujours par l'intermédiaire des hypochlorites*, même en milieu très alcalin et lorsque l'hypochlorite ne peut être décelé.

(École de physique et de chimie industrielles.
Laboratoire d'électrochimie.)

N° 416. — Etude thermique de l'acide gallique (trioxybenzoïque); par M. G. MASSOL.

A. Chaleur de dissolution. — L'acide gallique cristallisé du commerce renferme 1 mol. d'eau, la chaleur de dissolution de cet hydrate mesurée par M. Berthelot (pm = 188 gr. dissous dans 40 litres à 17°) est — 7^{cal},1.

J'ai préparé l'acide anhydre par dessiccation prolongée à l'étuve à 120° (il ne subit à cette température aucune décomposition) et j'ai déterminé sa chaleur de dissolution qui est — 4^{cal},48 (pm = 170 gr. dans 40 litres à 14°).

B. Chaleurs de neutralisation. — Elles ont été déterminées par M. Berthelot [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 7, p. 176].

$C^7H^6O^5$ diss. + 1 ^{er} NaOH diss.....	+ 13,12 ^{Cal}
2 ^e NaOH diss.....	+ 7,25
3 ^e NaOH diss.....	+ 6,04
4 ^e NaOH diss.....	+ 2,65
5 ^e NaOH diss.....	+ 1,01
Chaleur totale de neutralisation.....	+ 30,07

Les chaleurs de neutralisation indiquent une fonction acide et deux fonctions phénol, la troisième n'apparaît pas nettement. Ce fait est analogue à celui qui se produit avec l'acide ortho-oxybenzoïque pour lequel la fonction phénol n'est nullement indiquée, tandis qu'elle apparaît nettement avec ses deux isomères les acides méta- et para-oxybenzoïques. L'acide protocatéchique présente une anomalie analogue, les chaleurs de neutralisation n'indiquent qu'un oxhydrile, bien qu'il en renferme deux en position *méta* et *para*.

Malgré le chiffre élevé qui représente la chaleur totale de neutralisation, l'acide gallique est monoacide au tournesol de même que les acides protocatéchique (1) et salicylique.

C. Chaleur de formation du gallate monosodique. — La solution aqueuse d'acide gallique additionnée de 1 mol. de soude donne facilement par évaporation dans le vide le gallate monosodique cristallisé en fines aiguilles renfermant trois molécules d'eau. — Cet hydrate se dissout dans l'eau avec une forte absorption de chaleur — 8^{Cal},40 (pm = 246 gr. dans 4 litres à 14°). — Il perd complètement ses trois molécules d'eau à 115°, la chaleur de dissolution du sel anhydre est — 1^{Cal},01 (pm = 192 gr. dans 4 litres à 13°).

La chaleur de formation du gallate monosodique anhydre calculée d'après les résultats ci-dessus est :



nombre supérieur de 3^{Cal},46 à la chaleur de formation du benzoate de soude, et qui mesure l'influence des trois oxhydriles phénoliques.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 331. C'est par suite d'une erreur de copie que j'ai indiqué l'acide protocatéchique comme diacide au tournesol, le virage se produit avec 1 mol. d'alcali.

N° 117. — Etude thermique de l'acide pyrogallol-carbonique (trioxybenzoïque) ; par M. G. MASSOL.

A. Chaleur de dissolution. — L'acide dont je me suis servi est en fines aiguilles cristallines, blanches, fondant à 220°. Il donne avec le perchlorure de fer très étendu une belle coloration violette et avec l'eau de baryte une coloration violet foncé intense. Il répond aux caractères de l'acide trioxybenzoïque dont la constitution est représentée par la formule $C^6H^3.CO^2H(1).OH(2).OH(3).OH(4)$. Les cristaux aiguillés renferment 1 moléc. d'eau de cristallisation qu'ils ont perdue lentement par dessiccation à 110°. — L'acide anhydre est très peu soluble ; j'ai dû employer 60 litres d'eau à 21°,5 pour en dissoudre facilement 1 mol. (170 gr.) dans le calorimètre, j'ai trouvé comme chaleur de dissolution — 6Cal,3.

B. Chaleurs de neutralisation. — Les chaleurs de neutralisation de cet acide par les bases n'avaient pas été déterminées. 1 mol. d'ac. anhydre solide se dissout dans 1 mol. de soude (pm = 4 litres) en dégageant + 6Cal,74 à 14° ; — en ajoutant à ce chiffre la chaleur de dissolution de l'acide solide dans l'eau — 6Cal,3 on obtient + 13Cal,04 qui représente la chal. de neutral. de l'acide par 1 mol. de soude tous les corps étant dissous. Les chaleurs de neutral. successives par la soude sont :

1 ^{re} NaOH	+ 13,04 ^{Cal}
2 ^e NaOH	+ 6,56
3 ^e NaOH	+ 2,18
4 ^e NaOH	+ 0,96
5 ^e NaOH	+ 0,91
Chaleur de neutralisation totale	+ 23,65

La chaleur totale de neutralisation de l'acide pyrogallol-carbonique est de beaucoup inférieure à celle de son isomère l'ac. gallique (— 30Cal,07). Bien que renfermant trois oxhydriles, les chaleurs de neutralisation n'en accusent nettement qu'un seul, tandis que l'ac. gallique en accuse deux. Toutes ces anomalies sont dues aux positions des oxhydriles dans la molécule.

C. Chaleur de formation du sel monosodique solide. — Les dissolutions d'acide pyrogallol-carbonique renfermant une molécule de soude se colorent rapidement en brun surtout à chaud et au contact de l'air. — Pour isoler le sel monosodique j'ai dû évaporer dans le vide à la température ordinaire. — J'ai ainsi obtenu de

fines aiguilles que j'ai séparées des eaux-mères fortement colorées par essorage à la trompe et dessiccation sur des plaques poreuses. Elles renferment trois molécules d'eau et sont extrêmement solubles dans l'eau (pm = 246 gr. dans 4 litres à 12°) — 6^{cal}.89. Le sel trihydraté perd facilement 2 moléc. d'eau à 115° mais la troisième moléc. ne s'élimine qu'avec difficulté. J'ai dû chauffer au bain d'huile à 190° dans un courant d'azote ; à une temp. un peu plus élevée le sel se décompose et noircit.

Le pyrogallol-carbonate monosodique anhydre se dissout dans l'eau avec une légère absorption de chaleur — 1^{cal}.36 (pm = 192 gr. dans 4 litres à 19°).

La chaleur de formation du sel solide calculée d'après les données ci-dessus est :



Cette chaleur de formation est inférieure à celle du gallate monosodique de 1^{cal}.24, et supérieure seulement de 0^{cal}.5 à celle du salicylate monosodique qui renferme en moins deux oxydrides en *méta* et *para*.

Les deux acides pyrogallolcarbonique et gallique se différencient nettement au point de vue thermique ; aussi bien à l'état dissous qu'à l'état solide, l'acide gallique accuse une acidité supérieure à celle de son isomère.

N° 118. — Sur le citral et ses formes isomériques ; par M. Ph. BARBIER.

Dans une note parue aux *Berichte* (t. 33, p. 877) sous les noms de MM. Tiemann et Kerschbaum, ces auteurs attribuent à M. Tiemann : 1° l'établissement de la formule de constitution du citral ; 2° la découverte des deux formes isomériques de cette aldéhyde. En ce qui concerne le premier point, il ne fait de doute pour personne que la connaissance formelle et définitive de la constitution du citral résulte de la synthèse de la méthylhépténone naturelle et de la synthèse de l'acide lémonique, or ces deux synthèses ont été exécutées par M. Bouveault et par moi (*C. R.*, t. 122, p. 393 ; même recueil p. 1422), M. Tiemann n'a fait que répéter nos expériences.

Quant au second point, je ferai remarquer que dans des notes publiées aux *Comptes rendus* (t. 121, p. 1159, et t. 122, p. 844) nous avons, M. Bouveault et moi, annoncé l'existence d'au moins deux isomères du citral ; nos résultats ont été confirmés par M. Stiehl

(*Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 959) et niés énergiquement par M. Tiemann (*Ber.*, t. 31, p. 821). Ce n'est que plus tard (*Ber.*, t. 32, p. 121) que ce savant ayant, sans l'avouer, reconnu l'exactitude de nos conclusions, annonça l'existence des deux modifications qu'il appela citral A et citral B. Il est donc mal fondé à dire que j'ai fini par me rendre à son opinion, car c'est exactement l'inverse qui a eu lieu.

Cette réclamation ne saurait s'adresser à un savant malheureusement disparu, elle a pour objet de répondre aux erreurs des journaux scientifiques allemands et des extraits qui sont publiés dans les journaux français.

N° 119. — Sur la composition des combinaisons obtenues avec la fuchsine et les matières colorantes à chromophore acide; par M. A. SEYEWETZ.

J'ai montré que la formation des combinaisons peu solubles dans l'eau, obtenues par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques n'était pas due seulement à la nature particulière des groupes acides ou basiques qui sont substitués dans ces composés, mais que le groupe chromophore de ces colorants paraissait, dans la plupart des cas, jouer un rôle dans cette formation (1).

Afin d'établir dans une certaine mesure les règles qui régissent les proportions suivant lesquelles les matières colorantes acides se combinent avec les matières colorantes basiques, j'ai entrepris l'étude de ces combinaisons, en me limitant présentement aux composés peu solubles dans l'eau obtenus par l'action d'une matière colorante basique forte, bien cristallisée, telle que la fuchsine, avec les différents types de colorants acides. Dans cette étude, j'ai cherché à établir l'influence des divers groupements acides que peuvent renfermer ces colorants sur la composition du précipité qu'ils donnent avec la fuchsine.

On peut diviser les matières colorantes acides en deux grandes classes :

1° Celles dont le caractère acide leur est communiqué par le chromophore;

2° Celles dont la propriété acide provient de la substitution de groupements acides dans une matière colorante renfermant des groupements basiques.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 juin 1900.

C'est à l'étude des combinaisons de la fuchsine avec les matières colorantes acides de la première classe que je me suis limité dans la présente note.

Cette classe comporte elle-même deux subdivisions :

a) Couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est renforcée par la substitution de groupements acides ;

b) Couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques.

Préparation des combinaisons. — Pour préparer ces combinaisons, j'ai employé une solution aqueuse saturée et titrée de fuchsine cristallisée pure renfermant 1/100^e de molécule, soit 4^{re},095 par litre ($C^{20}H^{20}Az^3Cl \cdot 4H^2O$) et j'ai versé dans cette solution froide un volume connu de la matière colorante acide pure dissoute dans une quantité d'eau à 30° aussi faible que possible (variable naturellement suivant la solubilité de la matière colorante). Par tâtonnements, j'ai déterminé quel volume de cette solution il faut employer pour que la fuchsine soit entièrement précipitée sans qu'il y ait excès de matière colorante acide, les eaux-mères ne devant précipiter ni par la solution de fuchsine ni par celle de la matière colorante acide.

Le précipité obtenu dans les divers cas est lavé jusqu'à élimination complète des sels provenant de la double décomposition, essoré sur une brique en plâtre puis séché à l'étuve vers 50-60°.

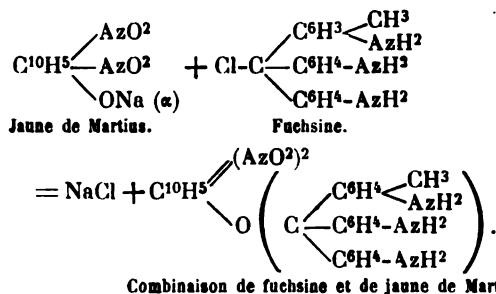
Détermination de la composition des combinaisons. — Les quantités respectives de solutions titrées de fuchsine pure et des diverses matières colorantes acides pures nécessaires pour obtenir une précipitation complète donnent un premier renseignement sur la composition de la combinaison.

D'autre part, le poids de combinaison recueilli permet de confirmer les nombres déduits de la précipitation.

Lorsque la matière colorante acide est insoluble dans l'eau acidulée, on peut vérifier l'exactitude des nombres fournis par la précipitation en extrayant la fuchsine de la combinaison par simple épuisement à l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique : le résidu donne le poids de matière colorante acide entrant dans la combinaison. Enfin j'ai contrôlé dans un certain nombre de combinaisons l'exactitude des résultats fournis par les déterminations précédentes en y dosant les divers éléments.

Il y a lieu de remarquer que dans la formation de ces combinaisons, les éléments minéraux basiques des matières colorantes acides tels que K, Na, AzH^4 , s'éliminent toujours avec l'élément

acide de la fuchsine et qu'on ne les retrouve jamais dans la combinaison convenablement lavée. Si on fait réagir par exemple jaune Martius sur la fuchsine, l'équation de la réaction se vraisemblablement la suivante :



Combinaisons de la fuchsine avec les matières colorantes dont le caractère acide est communiqué par le chromophore.

a) *Combinaisons avec les couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est renforcée par des groupements acides.*

Chromophore AzO² (nitrophénols). — J'ai déterminé d'une part l'influence du nombre de groupes AzO², d'autre part celle du nombre de groupements oxyhydrides sur la composition des combinaisons qui donnent les nitrophénols avec la fuchsine.

Dans ce but, j'ai fait réagir sur la solution aqueuse de fuchsine solutions des divers nitrophénols suivants à l'état de sels alcalins

o.-Mononitrophénol.....	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{AzO}^2 (1) \\ \diagdown \text{ONa } (2) \end{array} \end{array}$
o.-p.-Dinitrophénol.....	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{ONa } (1) \\ \diagdown \text{AzO}^2 (2) \\ \text{AzO}^2 (4) \end{array} \end{array}$
Trinitrophénol (acide picrique)....	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{ONa } (1) \\ \diagdown \text{AzO}^2 (2) \\ \text{AzO}^2 (4) \\ \text{AzO}^2 (6) \end{array} \end{array}$
Jaune de Martius.....	$\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagup \text{AzO}^2 (4) \\ \diagdown \text{AzO}^2 (2) \\ \text{ONa } (\alpha) \end{array} \end{array}$
Jaune de naphthol S.....	$\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagup \text{SO}^3\text{Na} \\ \diagdown \text{AzO}^2 \\ \text{AzO}^2 \\ \text{OH } (\alpha) \end{array} \end{array}$
Mononitrorésorcine.....	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH } (1) \\ \diagdown \text{OH } (3) \\ \text{AzO}^2 \end{array} \end{array}$

s diverses combinaisons ont été facilement isolées en opérant de la manière que je l'ai indiqué plus haut.

Il est reconnu qu'elles proviennent toutes, sauf le *jaune de naphthalène*, de l'action d'une molécule de fuchsine sur une molécule de phénol, quel que soit le nombre de groupements nitrés ou oxhydriles qu'elles renferment. La combinaison de *jaune de ton S* et de fuchsine provient de l'action de deux molécules de matière colorante basique pour une molécule de la couleur, la salification ayant lieu vraisemblablement à la fois par l'oxhydryle et le groupement sulfonique.

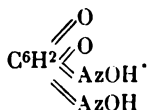
Il a été déduit la composition de ces combinaisons, d'une part de la solubilité respective des colorants purs employés pour obtenir la précipitation complète et du poids de combinaison obtenu; d'autre part pour le *dinitrophénol*, l'*acide picrique* et le *jaune Martius* par exemple, j'ai en outre isolé l'acide coloré (nitrophénol) de la combinaison et je l'ai pesé après avoir éliminé toute la fuchsine par l'acide chlorhydrique. Enfin dans certains cas j'ai confirmé les résultats précédents par la détermination de la composition centésimale.

Combinaison de jaune de Martius et fuchsine.

	Composition centésimale.	
	Trouvée.	Calculée pour [C ¹⁶ H ¹⁰ O(AzO ²) ²] + C ¹⁶ H ¹⁰ Az ² .
C	66.95	67.29
H	4.83	4.67
Az	13.15	13.08

La composition des combinaisons obtenues avec les dérivés précédents et la fuchsine montre d'une part, que le nombre de groupes nitrés ou oxhydriles ne paraît avoir aucune incidence sur le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent à un dérivé nitré, d'autre part que le groupe oxhydrile conserve sa fonction acide dans les dérivés nitrés, malgré la présence d'un groupe sulfonique.

Monomophore AzOH=C⁶H⁴=O (quinones oximes). — C'est la mononédioxime (chlorine) que j'ai choisie comme type de cette classe de couleurs :



Il est reconnu que sa combinaison avec la fuchsine provient de

la réaction de quantités équimoléculaires des deux colorants.

Cette composition résulte, d'une part des poids respectifs des substances employées dans la précipitation; d'autre part, du poids total de la combinaison recueillie, enfin du poids de chlorure isolé dans la combinaison épuisée par l'acide chlorhydrique étendu.

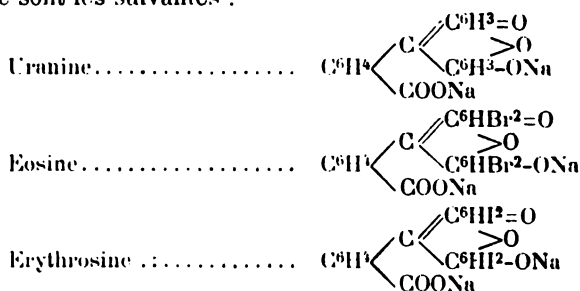
La présence de plusieurs groupes « quinone-oxime » dans la molécule ne paraît donc pas exercer une influence sur le nombre de molécules de fuchsine qui participent à la formation de la combinaison.

Chromophore R-CO-R (oxycétones). — J'ai choisi le jaune d'alizarine A comme type de ces colorants $C^6H^5-CO-C^6H^5$ $\begin{matrix} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \\ \text{OH (3)} \end{matrix}$

Il a été dissous dans l'eau ammoniacale pour le faire réagir sur la solution de fuchsine.

Dans les matières colorantes de ce type le nombre d'oxhydriles substitués ne paraît pas influencer sur la composition des combinaisons qu'elles donnent avec la fuchsine. Les poids respectifs des substances employées dans la précipitation d'une part, le poids des combinaisons recueillies d'autre part, montrent en effet que cette combinaison est formée de quantités équimoléculaires des composés malgré la présence des trois oxhydriles.

Chromophore $O=C^6H^4=C<$ (phthaléines et dérivés de l'acide rosolique) : 1° *Phthaléines*. — Les matières colorantes de ce groupe dont j'ai déterminé la composition des combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :



J'ai reconnu que ces combinaisons prennent naissance par action d'une molécule de phtaléine sur deux molécules de fuchsine.

Ces compositions résultent non seulement des quantités respectives de colorants employés pour obtenir une précipitation complète avec la fuchsine mais aussi du poids total de combinaison

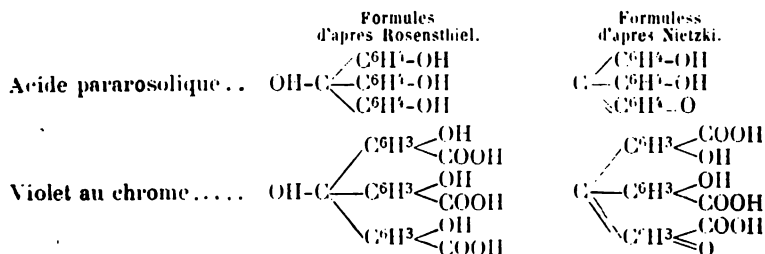
obtenue et enfin de leur composition centésimale. Voici les résultats d'analyse :

Substances combinées à la fuchsine.		Compositions centésimales.	
		Trouvées.	Calculées pour 1 mol. de phtaléine et 2 mol. de fuchsine.
Uranine.....	C.....	77.4	77.2
	H.....	5.5	5.1
	Az.....	8.8	9.07
Eosine.....	C.....	57.65	57.85
	H.....	3.95	3.7
	Az.....	6.92	6.72
Erythrosine..	Br.....	25.0	25.0
	C.....	50.35	50.07
	H.....	3.45	3.19
	Az.....	5.64	5.82
	I.....	35.2	35.32

Conclusions. — Il ressort des résultats précédents que dans les phtaléines à fonctions acide ce sont toujours deux molécules de fuchsine qui se combinent à une molécule de phtaléine.

Dans ces dernières, les deux fonctions acides qui, d'après la théorie de Netzki en admettant la formule quinonique, sont formées par un oxhydrile et un carboxyle sont donc intégralement saturées chacune par une molécule de composé basique. On peut donc admettre dans ce cas en se ralliant à la théorie de Nietzki que le carboxyle et l'oxhydrile ont des caractères acides comparables et que ces fonctions ne paraissent pas influencées par la substitution du brome ou de l'iode dans le noyau aromatique du phénol.

2° Dérivés de l'acide rosolique. — J'ai étudié dans cette classe de colorants, d'une part les combinaisons de la fuchsine avec la *coralline jaune* (acide pararosolique) d'autre part avec le *violet au chrome* le 1^{er} de ces colorants renfermant quatre oxhydriles ou seulement deux oxhydriles et un résidu quinonique (anhydride) suivant que l'on adopte la théorie de Rosenstiehl ou celle de Nietzki, le 2^e renfermant en plus des oxhydriles de l'aurine trois carboxyles substitués dans les trois noyaux aromatiques :



Il résulte d'une part des poids respectifs de colorants employés (solutions titrées des colorants purs), d'autre part du poids total de la combinaison obtenue, enfin du poids de matière colorante ac isolée de la combinaison après élimination de la fuchsine par l'hydrochlorhydrique

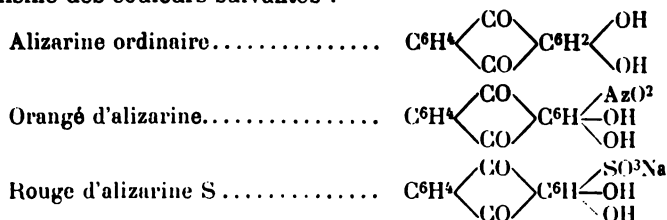
Que 1 mol. d'acide rosolique se combine à 1 mol. de fuchsine.

Que 1 mol. de violet au chrome se combine à 3 mol. de fuchsine

Dans l'acide pararosolique, il ne paraît donc y avoir d'après ce qu'une fonction acide salifiable ce qui paraîtrait en désaccord avec la formule de Nietzki, celle-ci semblerait admettre en effet deux fonctions qui paraissent devoir être salifiables au même titre tandis que dans la formule de Rosenstiehl une des fonctions acides est bien nettement distincte des autres.

Dans la combinaison de violet au chrome et de fuchsine, on trouve vraisemblablement les trois fonctions afférentes aux trois carboxyles détruisent la fonction acide de l'oxhydrile carbinolique.

Chromophore-CO-CO-R(OH). — (Couleurs dérivées des o-quinones). Dans cette classe, j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine des couleurs suivantes :



Pour les faire réagir sur la solution de fuchsine, les deux premières substances ont été dissoutes dans l'eau ammoniacale. On a trouvé que ces combinaisons résultent toutes de la réaction de quantités équimoléculaires de fuchsine et respectivement de chacun des composés oxyquinoniques.

Ces compositions résultent d'une part des proportions respectives des colorants employés dans la précipitation et du poids de la combinaison obtenue, d'autre part, du poids de matière colorante acide isolé par épuisement de la combinaison à l'eau chlorhydrique pour éliminer la fuchsine, enfin pour le rouge d'alizarine S. le dosage du soufre et du dosage d'azote.

	Trouvés dans la combinaison de rouge d'alizarine S et de fuchsine.	Calculés pour molécules égales de rouge d'alizarine et de fuchsine.
S 0/0.....	4.92	5.14
Az 0/0.....	7.01	6.76

On voit donc que dans l'alizarine un seul oxhydrile est susceptible de se salifier et que le groupe AzO^3 , s'il renforce la fonction acide, ne permet pas au deuxième oxhydrile de se salifier.

Enfin il est probable que la substitution d'un groupe sulfonique comme dans le rouge d'alizarine S détruit à son profit la fonction alifable de l'oxhydrile, puisqu'il n'y a qu'une molécule de fuchsine qui réagit sur une molécule de rouge d'alizarine S, malgré la présence simultanée des deux groupes oxhydriles et du groupement sulfonique.

Combinaisons avec la fuchsine de matières colorantes dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques.

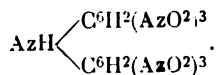
Il n'y a qu'un très petit nombre de matières colorantes appartenant à ce groupe, car l'on sait que le pouvoir tinctorial est d'autant plus marqué que la fonction acide ou basique du chromophore est plus renforcée et du reste, la propriété tinctoriale ne subsiste que si l'une des deux fonctions est bien caractérisée.

Il importe donc que la fonction acide du chromophore soit très forte pour que la substance conserve ses propriétés tinctoriales par substitution de radicaux basiques. Dans tous les cas, il n'y a pas, dans les radicaux basiques, des résidus comparables au groupe SO^3H dans les radicaux acides, qui, par leur substitution, soient susceptibles de changer totalement le caractère du colorant et, au lieu d'atténuer simplement sa fonction acide, de le faire passer à l'état de matière colorante basique.

L'étude que j'ai faite des combinaisons de ces colorants avec la fuchsine a donc été forcément limitée.

C'est dans les matières colorantes nitrées, dans les dérivés de l'acide rosolique et dans les oxyquinones seulement que j'ai choisi des exemples

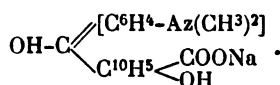
Dérivés nitrés. — Le seul dérivé nitré dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques que nous ayons expérimenté au point de vue de sa combinaison avec la fuchsine, est l'aurantia (hexanitrodiphénylamine) qui répond à la formule



Ce colorant nitré fournit un sel ammoniacal qui est soluble dans l'eau. Ce composé donne avec la solution de fuchsine un précipité peu soluble dans l'eau, qui est la combinaison de fuchsine et d'au-

rantia. Les nombres fournis par les quantités respectives des solutions titrées de colorants purs employés pour avoir une précipitation complète sans aucun excès de l'un des réactifs d'une part, le poids de dérivé nitré isolé de la combinaison en dissolvant la fuchsine dans l'eau chlorhydrique d'autre part, montrent que la combinaison est formée d'une molécule d'aurantia, pour une molécule de fuchsine. Il est vraisemblable que c'est par l'hydrogène du groupe iminé qu'a lieu la salification avec élimination d'un HCl, ce groupe iminé ayant des propriétés acides, en raison du voisinage des groupes AzO^2 .

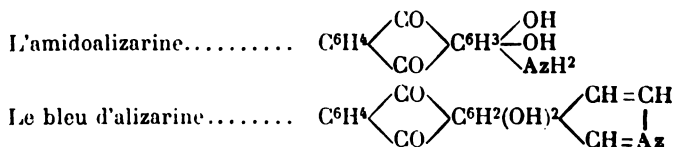
Dérivés de l'acide rosolique. — J'ai choisi comme exemple le bleu au chrome qui a pour formule :



J'ai trouvé que la combinaison formée par ce colorant avec la fuchsine provient de la réaction d'une molécule de bleu au chrome pour une molécule de fuchsine. Cette composition a été établie par les poids respectifs des colorants purs employés dans la précipitation et par le poids total de combinaison recueillie.

En comparant ce résultat à ceux qui ont été obtenus plus haut, respectivement avec l'acide pararosolique ou le violet au chrome et la fuchsine, on voit que les deux substitutions basiques effectuées et les deux noyaux aromatiques ne paraissent pas influencer sensiblement sur le caractère acide du troisième noyau où sont substitués un groupement carboxyle, un hydroxyle puisqu'il fixe une molécule de fuchsine.

Couleurs oxyquinoniques. — Les deux matières colorantes de cette classe dont nous avons formé les combinaisons avec la fuchsine sont :



Ces matières colorantes pour être ajoutées à la solution de fuchsine ont été dissoutes dans l'eau ammoniacale.

Les résultats analytiques relatifs à la combinaison d'amidoalizarine et de fuchsine montrent que celle-ci provient de la réaction d'une molécule de matière colorante acide sur une molécule de

colorant basique. Ces proportions relatives ont été déduites d'une part des quantités respectives des solutions titrées des colorants purs employées, d'autre part du poids de combinaison recueillie.

Pour le bleu d'alizarine on n'a pas pu obtenir des résultats analytiques exacts, en raison de la difficulté que présente la purification de cette substance, mais on peut déduire à peu près sûrement des nombres obtenus, que la combinaison est formée de quantités équimoléculaires de fuchsine et de bleu d'alizarine.

Il résulte de la composition de ces combinaisons que la présence des groupements basiques ne modifie pas apparemment les propriétés acides initiales de l'alizarine.

Dans une prochaine étude, nous nous réservons de déterminer la composition des combinaisons que donne la fuchsine avec les colorants basiques rendus acides par substitution de groupements acides, tels que les matières colorantes basiques sulfoconjuguées dont les colorants azoïques comptent un si grand nombre de représentants.

(École de chimie industrielle de Lyon.)

N° 120. — Note sur les fonctions de la brésiline et de l'hématoxyline comme révélateurs de l'image latente; par M. Roberto LEPETIT.

Il m'a semblé intéressant, eu égard aux formules de constitution attribuées, d'après les travaux récents, surtout de Schall et Dralle, à l'hématoxyline et à la brésiline, et à la faculté de ces corps de se colorer rapidement en s'oxydant en solution alcaline, de déterminer quantitativement leur pouvoir d'absorption pour l'oxygène, en comparaison d'une substance de pouvoir d'absorption considérable telle que l'acide pyrogallique pris comme type. Etant donné les propriétés de l'acide pyrogallique comme révélateur de l'image latente, j'ai étendu les essais à l'hydroquinone; de plus j'ai ajouté comme terme de comparaison la catéchine, substance susceptible elle aussi de s'oxyder en solution alcaline et représentant de même que l'hématoxyline et la brésiline, un phénol poly-hydroxylé, quoique de propriétés fort différentes.

J'ai préparé l'hématoxyline qui a servi pour les expériences ci-dessous en employant la pâte de cristaux d'hématoxyline brute qui se dépose dans les tonneaux d'extrait de campêche pur, filtrée au vide, redissoute dans l'eau bouillante et additionnée d'une petite quantité de sous-acétate de plomb. La solution filtrée et additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique 1 : 1 et de quelques

centimètres cubes de bisulfite de soude abandonne des cristaux d'hématoxyline relativement pure. Ceux-ci ont été traités une deuxième fois au sous-acétate et la deuxième cristallisation recristallisée 3 fois avec traces de bisulfite et 2 fois dans de l'eau distillée pure et avec toutes les précautions pour éviter l'action de l'air. Malgré cela le produit final était légèrement rose, mais il me semblé préférable pour les essais à celui tout à fait blanc obtenu en ajoutant à chaque recristallisation du bisulfite dont des traces restent toujours dans la substance.

La brésiline a été préparée d'une façon analogue et recristallisée dans un mélange d'alcool et d'eau.

Pour les expériences d'absorption d'oxygène j'ai adopté après quelques essais préliminaires 2 décigr. de substance pour 25 cc de liquide, une concentration plus grande rendant pour l'hématoxyline la lecture trop difficile à cause de l'intensité de coloration de la solution.

Pour les essais, je me suis servi d'un simple tube gradué fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, y introduisant d'abord 25 cc de solution de soude caustique à 10 0/0 et ensuite la substance pesée et enveloppée dans du papier de soie et bouchant immédiatement avec un bouchon en caoutchouc traversé par un tube mince portant un petit entonnoir à robinet, en ayant la précaution d'éviter toute bulle d'air dans le tube inférieur du robinet.

Après une agitation autant que possible régulière et uniforme pour chaque expérience pendant 5 minutes, on faisait la lecture, ouvrant avec précaution le robinet de l'entonnoir rempli d'eau distillée bouillie, on en laissait couler autant qu'il en était aspiré. L'expérience a été faite deux fois pour chaque substance (a et b) dans le tableau ci-dessous; la température du laboratoire était constante (16°) ainsi que la pression atmosphérique (720 mm.) les résultats sont parfaitement comparables entre eux.

		Cent. cubes d'air employé pour chaque essai.	Cent. cubes d'oxygène absorbés de 5 en 5 minutes, après :								Cent. cubes d'oxygène absorbés en tout.	En théorie (calculé).
			5'.	10'.	15'.	20'.	25'.	30'.	35'.	40'.		
Pyrogallol.....	a.....	22,7	4,7	»	»	»	»	»	»	»	4,7	4,76
	b.....	22,4	4,6	»	»	»	»	»	»	»	4,6	4,64
Hydroquinone..	a.....	22,8	3,7	0,65	0,45	»	»	»	»	»	4,8	4,78
	b.....	22,9	3,7	0,7	0,35	»	»	»	»	»	4,7	4,8
Hématoxyline ..	a.....	22,0	2,4	1,2	0,65	0,2	0,1	»	»	»	4,6	4,62
	b.....	22,1	2,4	1,2	0,55	0,1	0,1	»	»	»	4,35	4,64
Brésiline	a.....	23,0	2,2	0,9	0,85	0,65	0,1	0,1	»	»	4,8	4,83
	b.....	22,8	2,2	0,9	0,75	0,5	0,2	0,1	»	»	4,65	4,78
Catéchine.....	a.....	22,3	1,3	1,2	1,2	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	4,9	4,89
	b.....	22,9	1,2	1,2	1,1	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	4,6	4,83

L'on voit d'après ce tableau que la somme des centimètres cubes d'oxygène absorbés de 5 en 5 minutes approche d'une façon assez satisfaisante de l'oxygène calculé comme étant contenu dans la quantité d'air soumise à l'expérience (1^{re} colonne); de plus que, tandis que l'acide pyrogallique *dans les conditions d'expérience choisies* absorbe complètement l'oxygène en 5 minutes (en réalité l'absorption est déjà complète en moins de temps), l'hydroquinone exige 15, l'hématoxyline 25, la brésiline 30 et la catéchine 40 minutes pour l'absorption totale de l'oxygène des 22 à 23 cc. d'air soumis à l'expérience.

Développement d'images latentes. — Pour le développement de plaques exposées, je me suis servi de solutions contenant des quantités égales des substances employées comme révélateurs, faisant deux séries d'expériences à des dilutions différentes.

La première fois, j'ai pris les proportions de 15 gr. de sulfite neutre de soude cristallisé et 2 gr. de révélateur dans 400 cc. d'eau distillée; les solutions se conservent incolores quand les flacons sont bien remplis et bien bouchés. Pour développer, j'ai pris 100 cc. des solutions de révélateur et y ai ajouté, au moment d'y plonger les plaques, 20 cc. de solution de carbonate de potasse à 20 0/0.

Les plaques étaient des plaques rapides Lumière stéréoscopiques 9×18, l'exposition était de 1/25^e de seconde pour un sujet au soleil l'après-midi (5 juin) à 3 heures, par un temps assez clair, ouverture fortement diaphragmée; chaque plaque a été coupée en deux et les morceaux développés en même temps dans les mêmes conditions. La température des bains était de 15°.

Le tableau suivant donne les conditions et les résultats des expériences.

100 cc. de bain contiennent.....	{ Révélateur	0,416
	{ Sulfite neutre.....	3,123
	{ Carbonate de potasse.....	3,333

RÉVÉLATEUR.	L'image apparaît après :	La plaque a été sortie du bain après :	OBSERVATIONS.
A. Hydroquinone	1 m. 10 s.	6 m. 20 s.	Développement normal.
B. Brésiline.....	3 m. 30 s.	15 m. 10 s.	Un peu moins développé que A.
C. Hématoxyline	4 m. 10 s.	11 m. 10 s.	Développement normal. coloration violette intense de la plaque empêche presque de voir par transparence.
D. Catéchine.....	n'apparaît pas après 20 m.	20 m. 10 s.	

Il ressort des données ci-dessus que la catéchine est absolument impropre à révéler l'image latente dans les conditions d'expérience choisies et que le temps nécessaire à développer l'image à fond est assez proportionnel à la faculté d'absorption pour l'oxygène des autres révélateurs employés.

Il était intéressant de refaire l'expérience en comparaison de l'acide pyrogallique : j'ai pris dans ce cas des solutions un peu plus diluées, ainsi qu'il résulte du tableau suivant.

100 cc. de bain contiennent.....	{ Révélateur.....	0,312
	{ Sulfite neutre.....	2,550
	{ Carbonate de potasse.....	3,333

RÉVÉLATEUR.	L'image apparaît après :	La plaque a été sortie du bain après :	OBSERVATIONS.
A. Pyrogallol	0 m. 50 s.	18 m. 30 s.	Moins développé que B.
B. Hydroquinone.....	1 m. 20 s.	10 m. 30 s.	Développement normal.
C. Brésiline	6 m. 45 s.	22 m. 30 s.	Moins développé que B.
D. Hématoxyline.....	4 m. 15 s.	21 m. 30 s.	Développement normal.

On voit que, dans les conditions d'expérience ci-dessus, le pyrogallol, quoique faisant apparaître l'image très rapidement (50''), est insuffisant pour la développer à fond, l'oxydation allant sans doute trop vite au commencement. Cette série d'essais confirme les

résultats de la première pour ce qui est de la brésiline et de l'hématoxiline comparées à l'hydroquinone.

Ces substances tout en ayant des propriétés assez nettes de révélateurs de l'image latente n'offrent pas un intérêt spécial étant donné leur prix relativement élevé. Sans doute qu'en employant, comparativement à l'hydroquinone, des quantités de brésiline et d'hématoxiline proportionnelles aux poids moléculaires, l'image serait complètement développée, à conditions d'ailleurs égales comme dans les essais ci-dessus, beaucoup plus rapidement. Il va sans dire qu'avant de durcir la gélatine par un passage en alun, il faut un lavage à fond sans quoi la gélatine se teint en rouge ou en violet foncé à cause de la formation des laques d'alumine et des matières colorantes du bois rouge ou du campêche.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Recherches sur la formation de l'acide azotique pendant les combustions : Carbone ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 1345 ; 21.5.1900). — L'auteur effectue la combustion de poids variables de carbone amorphe au sein de la bombe calorimétrique, contenant de l'oxygène sous une pression de 25 atmosphères, lequel renferme 8 0/0 d'azote. La proportion d'acide nitrique formé n'est pas rigoureusement proportionnelle au poids de carbone. Cet acide est dosé dans l'eau qui a été introduite au préalable dans la bombe (10 cc.) et dans la liqueur alcaline dans laquelle ont barboté les gaz dégagés par la détente finale de la bombe. Pour un poids de 1 gr. de carbone, la moyenne de AzO^3H formé (6 exp.) est de 0^{re},054. Le rapport atomique des produits formés (CO^2 et AzO^3H) est de $\frac{106 \text{ CO}^2}{\text{AzO}^3\text{H}}$ avec une variation de 25 à 40 centièmes en moins ou en plus. Le rendement est de 3 centièmes de l'azote initial. — Dans la combustion du carbone graphite, la dose d'acide azotique formé représente seulement 1/5 de la dose formée sous l'influence du même poids de carbone amorphe. Avec le diamant brut, il s'est produit, en ac. azotique, 1,3 du poids relatif fourni par la combustion du même poids de carbone amorphe. Dans les combustions précédentes, il se forme accessoirement de l'ammoniaque, soit 4 0/0 du poids de l'azote uni à l'oxygène. — Si on fait brûler

du charbon amorphe, porté préalablement au rouge, au sein d'une atmosphère d'oxygène contenu dans un grand flacon de 4 litres, il se produit une dose d'ac. nitrique beaucoup plus faible. Le rapport est le suivant $\frac{4,000 \text{ CO}^2}{\text{AzO}^3\text{H}}$.

On a opéré ensuite en chauffant une nacelle contenant du charbon mise dans un tube traversé par un courant d'air : la proportion d'ac. azotique formé et celle de l'azote entré en combinaison ont encore baissé ; elles sont égales aux 2 millièmes (0,002) de celles observées dans la bombe et à 1/9 de celles observées dans l'oxygène sous la pression atmosphérique. Le rapport entre les deux réactions est de $\frac{36,000 \text{ CO}^2}{\text{AzO}^3\text{H}}$.

L'auteur montre finalement que les quantités d'acide nitrique formées dans l'air par combustion ne sont pas négligeables au point de vue de l'agriculture. Dans le département de la Seine, étant donné la quantité de combustible brûlé dans le cours d'une année, il y aurait production de 1,000 kilogr. AzO^3H par jour. Par chaque hectare du département et par an, cela ferait 8 kilogr. AzO^3H .

G. ANDRÉ.

Sur les transformations allotropiques des alliages de fer et de nickel ; L. DUMAS (*C. R.*, t. 130, p. 1311 ; 14.5.1900). — L'auteur effectue de nouvelles déterminations, portant sur des alliages à teneur voisine de 25 0/0 de nickel, au point de vue de la température à laquelle ont lieu les transformations réversibles et irréversibles. Jusqu'à 25,84 0/0 de nickel, les points de transformation non réversibles sont au-dessus de 0° ; à partir de 27,12 0/0, le point de transformation au refroidissement est au-dessous de 0° ; à 29,94 0/0, la neige carbonique ne peut produire la transformation non réversible, le point de transformation ne devant vraisemblablement apparaître que dans l'air liquide. A la teneur de 25,84 0/0, il y a existence simultanée des points de transformations réversible et non réversible. A mesure que la teneur en nickel augmente, les points de transformation réversible s'élèvent, les points de transformation non réversible s'abaissent. Les alliages dont la teneur en nickel est voisine de 25 0/0 n'accusent plus la transformation réversible, même dans l'air liquide, lorsque leur teneur en carbone est suffisamment élevée. Mais ces alliages accusent la transformation réversible, même lorsque leur teneur s'abaisse au-dessous de 26 0/0, pourvu qu'elle ne s'en éloigne pas notablement. Les additions de carbone mettent en évidence dans ces échantillons la

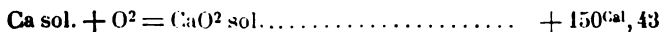
transformation réversible, même pour une teneur en nickel réduite à 21,90 0/0. Le point de transformation s'abaisse de plus en plus à mesure que la teneur en nickel diminue. Il faut admettre, à la suite des constatations de l'auteur, que les alliages peu carburés, voisins de 25 0/0, subissent la transformation réversible comme les alliages fortement carburés. Voir dans la note les diagrammes de l'auteur.

G. ANDRÉ.

Sur les peroxydes de calcium hydratés; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 1308; 14.5.1900). — L'action de l'eau oxygénée sur les dissolutions saturées de chaux engendre des peroxydes de calcium hydratés, comme dans le cas de l'emploi de BaO et de SrO. La solubilité de ces peroxydes hydratés est plus grande que celle des peroxydes de strontium mais moindre que celle des peroxydes de baryum. Dans les trois cas, les précipités entraînent toujours du protoxyde hydraté tant qu'on n'atteint pas la limite de 2 molécules de H^2O^2 pour 1 mol. de base et que la dose du protoxyde est plus grande lorsque la base est en excès. Alors que, entre 10 et 16°, la baryte et la strontiane donnent des pptés à 8 et 9 H^2O environ, la chaux fournit un bioxyde à 2 H^2O . Aux mêmes températures, la chaux donne un bioxyde de 8 ou 9 H^2O lorsqu'on prend 3 ou 4 mol. H^2O^2 pour une de base. Ce changement dans l'état d'hydratation du bioxyde de calcium dépend uniquement de la température. Les trois hydrates à 8 ou 9 H^2O dégagent en se formant une forte quantité de chaleur, très voisine dans les trois cas; $\text{CaO}^2 = + 24^{\text{Cal}}, 666$; $\text{BaO}^2 = 25^{\text{Cal}}, 497$; $\text{SrO}^2 = 26^{\text{Cal}}, 576$.

G. ANDRÉ.

Sur le bioxyde de calcium anhydre et la constitution de ses hydrates; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 1388; 21.5.1900). — Le ppté de bioxyde hydraté, étudié précédemment par l'auteur, $\text{CaO}^2.8\text{H}^2\text{O}$ peut perdre la presque totalité de son eau, sans perte sensible d'oxygène, dans le vide froid en présence de SO^4H^2 . Dissous dans HCl étendu, le corps anhydre dégage $+ 18^{\text{Cal}}, 93$ pour CaO^2 . D'où $\text{CaO} + \text{O} = \text{CaO}^2$ sol. dégage $+ 5^{\text{Cal}}, 43$. L'auteur a trouvé antérieurement : $\text{SrO} + \text{O} = \text{SrO}^2 = + 10^{\text{Cal}}, 875$. M. Berthelot a trouvé : $\text{BaO} + \text{O} = + 12^{\text{Cal}}, 10$. Ainsi, lorsque le poids atomique devient plus grand, la stabilité du bioxyde anhydre augmente. Si on admet que $\text{Ca} + \text{O} = 145^{\text{Cal}}$, on aura :



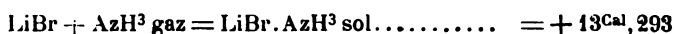
nombre un peu supérieur à celui fourni par $\text{SrO}^2 (+ 112^{\text{Cal}}, 075)$.

Examinant ensuite les deux hydrates $\text{CaO}^2.2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CaO}^2.8\text{H}^2\text{O}$,

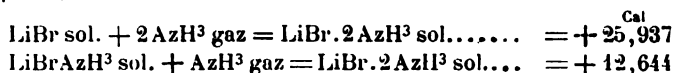
l'auteur arrive, par des considérations thermochimiques, en calculant le passage du premier état au second, à cette conclusion que le premier hydrate n'est pas un véritable hydrate de bioxyde, mais une combinaison d'eau oxygénée et d'hydrate de chaux : $\text{CaO}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}^2$.

G. ANDRÉ.

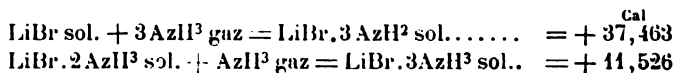
Combinaisons du bromure de lithium avec le gaz ammoniac;
J. BONNEFOI (*C. R.*, t. 130, p. 1394 ; 21.5.1900). — LiBr forme avec le gaz AzH^3 quatre composés très déliquescents : 1° LiBr + AzH^3 se produit quand on fait passer AzH^3 gazeux sur LiBr au-dessous de 95° ou si on décompose à cette temp. les combinaisons suivantes. Chal. de dissol. = + 6^{Cal},857 ;



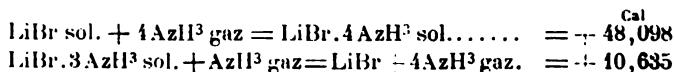
Tensions de dissociation à 95°,5 = 730 mm. ; à 97°,5 = 806 mm. La formule de Clapeyron donnerait 13^{Cal},379 pour la chaleur de formation. — 2° LiBr + 2 AzH^3 . Se produit entre 87 et 95° par action directe ou bien en décomposant par la chaleur les combinaisons suivantes entre ces limites de temp. Chal. de dissol. = + 3^{Cal},013. On en déduit :



Tensions de dissociat. : à 81° = 665 mm. ; à 90° = 847 mm. ; ce qui donne pour la chal. de formation, en appliquant la formule de Clapeyron : + 12^{Cal},447 pour la fixation de la 2° mol. de AzH^3 . — 3° LiBr + 3 AzH^3 . Se produit entre 71°,5 et 87° ; chal. de dissol. = + 0^{Cal},287, d'où :



Tensions de dissociat. à 67° = 636 mm. ; à 71°,8 = 807 mm. ; la formule de Clapeyron donnerait 11^{Cal},51 pour la fixation de la 3° mol. AzH^3 . — 4° LiBr + 4 AzH^3 ; s'obtient dans un mélange réfrigérant à — 18°. Chal. de dissol. = — 1^{Cal},548. D'où l'on déduit :



Tensions de dissociat. : à 56° = 681 mm. ; à 58°,3 = 760 mm. ; ce qui donnerait avec la formule de Clapeyron : 10^{Cal},569 pour la fixation de la 4° mol. de AzH^3 .

G. ANDRÉ.

Sur l'action réductrice du carbure de calcium ; GEELMUYDEN (*C. R.*, t. 130, p. 1026 ; 9.4.1900). — L'auteur étudie l'action du carbure de calcium sur l'anhydride borique et sur quelques sulfures. M. Moissan ayant déjà signalé cette action réductrice sur les oxydes.

Action sur B²O³. — En chauffant au four électrique un mélange de carbure et de B²O³, on obtient, après refroidissement, une masse divisée en deux couches. La couche supérieure, facilement éparabable, cristallisée, est attaquable par AzO³H ; elle n'est donc pas formée de borure de carbone. L'auteur a identifié ce produit avec le borure de calcium B⁶Ca de MM. Moissan et Williams.

Action sur quelques sulfures. — En chauffant au four électrique la *pyrite de fer* avec le carbure de calcium, on obtient un culot métallique constitué par du fer saturé de graphite. Ce culot est surmonté d'une masse cristalline de sulfure de calcium impur. La *kanabase* a fourni un culot métallique contenant seulement du cuivre et du fer ; l'antimoine s'était complètement volatilisé. Les autres impuretés du minerai, arsenic, plomb, silice, ne se retrouvaient pas dans le culot. La *galène* et la *stibine* sont réduites, leur soufre reste combiné au calcium, les métaux sont complètement volatilisés. Le *sulfure de magnésium* laisse du sulfure de calcium, le magnésium est volatilisé : le *sulfure d'aluminium* n'est pas réduit par le carbure de calcium.

G. ANDRÉ.

Nouvelle réaction microchimique du palladium ; M. E. POZZI-ESCOT et H. C. CONQUET (*C. R.*, t. 130, p. 1073 ; 17.4.1900). — Cette réaction s'obtient en additionnant une solution de chlorure de palladium d'azotite de potassium, puis immédiatement ensuite, d'un excès d'alcali caustique (KOH, NaOH, AzH³). Il se forme des cristaux très beaux, appartenant au système orthorhombique, plus ou moins teintés de jaune, constitués par un azotite double de palladium et de potassium. Éviter toute élévation de température.

G. ANDRÉ.

Limites de combustibilité par l'oxyde de cuivre au rouge de l'hydrogène et des gaz carbonés dilués de grands volumes d'air ; Armand GAUTIER (*C. R.*, t. 130, p. 1353 ; 21.5.1900). — L'auteur a montré antérieurement que, de tous les gaz combustibles mélangés à l'oxygène en léger excès, l'hydrogène est, après l'oxyde de carbone, le plus facile à brûler : sa combustion commence à 180° et même au-dessous. Le gaz des marais est au contraire, de tous les hydrocarbures gazeux le plus résistant. Etant donné que l'au-

teur a constaté la présence de H libre dans l'atmosphère et celle probable, d'après Boussingault, de gaz des marais, il convenait aussi, à ce point de vue, de prendre H et CH^4 pour étudier les limites de la combustibilité des gaz hydrogénés, quand ils sont dilués dans de grands volumes d'air. M. Gautier prépare d'abord de l'air, déshydrocarburé par son passage : sur du coton de verre, dans de la lessive de potasse, sur de l'hydrate de baryum, sur de la chaux sodée, sur P^2O^5 et aussi sur une longue colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge. C'est cet air ainsi privé de carbures d'hydrogène que l'auteur mélange, à l'aide d'un dispositif spécial, à de l'hydrogène ou à du gaz CH^4 , de façon que ce mélange ait un titre rigoureusement connu. L'auteur a trouvé que l'hydrogène mélangé à 5000 fois son volume d'air est *entièrement* brûlé en passant sur une colonne de CuO chauffée au rouge sombre, de 0^m,70 de longueur, avec un débit de 2 à 3 litres à l'heure; mais il n'en est brûlé que les 70 centièmes si la colonne n'est plus que de 30 centimètres. En opérant avec les mêmes précautions, on trouve pour CH^4 :

		Brûlé pour la dilution de :	
		25 vol. CH^4 dans 100000 vol. air.	7 vol. CH^4 dans 100000 vol. air.
Pour 100 parties H contenues dans CH^4 .		71.6	45.2
— C —		58.9	36.0

La quantité de méthane qui brûle sur CuO quand ce gaz est mélangé à de grands volumes d'air diminue donc avec la dilution. *mais le rapport, en poids, du C brûlé à H brûlé reste constant quelle que soit la dilution et égal à 2,4* au lieu de 3 qui caractérise le rapport normal $\frac{\text{C}}{\text{H}}$ du gaz des marais. L'hydrogène brûlant plus vite que le carbone, ce rapport $\frac{\text{C}}{\text{H}} = 2,4$ caractérise le gaz des marais dilué de 4000 à 15000 fois son volume d'air.

Dans la combustion d'un mélange de CH^4 et de H dilués à la fois dans de l'air déshydrocarburé ($\text{CH}^4 = 40$ cc., H = 20 cc. dilués dans 230 litres d'air), il semble que CH^4 brûle plus facilement son hydrogène propre que quand il est brûlé seul : le contraire a lieu pour le carbone, la vapeur d'eau produite dans ce cas enrayant sans doute la combustion de cet élément.

G. ANDRÉ.

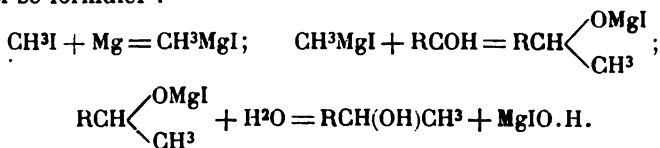
Action du chlorure d'aluminium anhydre sur l'acétylène;
E. BAUD (*C. R.*, t. 130, p. 1319; 14.5.1900). — C^2H^2 pur et sec est

absorbé complètement par Al^3Cl^6 même à froid, en vase clos. A 70° , l'absorption est totale en quelques minutes. Lorsqu'on fait passer un courant d'acétylène sur Al^3Cl^6 , à 70° , des vapeurs se produisent et le chlorure brunit. Les parois de la cornue se recouvrent d'un sublimé rougeâtre, puis noir. Le courant gazeux est presque totalement arrêté. Il y a dégagement de chaleur, on cesse alors de chauffer. Quand l'absorption se ralentit, on élève la temp. à $120-130^\circ$ et on continue à faire passer du gaz jusqu'à ce que la cornue n'augmente plus de poids. On condense ainsi 4 p. en poids d'acétylène pour 1 p. de chlorure. Les gaz dégagés consistent en acétylène non absorbé, carbures éthyliques, forméniques et hydrogène. Le produit trouvé au fond de la cornue (les $4/5^\circ$ du produit total) répond à la formule $(\text{C}^{20}\text{H}^{13})_7\text{Al}^3\text{Cl}^6$; il est noir, insoluble dans les dissolvants usuels, ne distillant pas sans décomposition, réduisant à froid KMnO^4 . Le sublimé qui s'est déposé dans le col répond à la formule $(\text{C}^{10}\text{H}^{15.6})_72\text{Al}^3\text{Cl}^6$. C'est un corps noir, insoluble et très oxydable. — Pour établir la constitution de ces carbures complexes, on distille les combinaisons chloro-aluminiques avec un excès de chaux anhydre. Le premier produit fournit des gaz (principalement carbures forméniques et hydrogène) et peu de liquide. On a fractionné celui-ci; la fraction $210-310^\circ$ répond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{20}$. Les parties les moins volatiles sont presque solides, elles contiennent de l'anthracène et probablement d'autres carbures pyrogénés. Le second produit fournit une plus grande quantité de liquides. Les analyses de la partie $150-190^\circ$ conduisent à des formules comprises entre $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$; l'analyse de la partie $190-260^\circ$ a donné $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, celle de la partie $260-300^\circ$ $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$.

G. ANDRÉ.

Sur quelques nouvelles combinaisons organo-métalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures; V. GRIGNARD (*C. R.*, t. 130, p. 1322; 14.5. 1900). — CH^3I (ou CH^3Br) est lentement attaqué à froid par la tournure de magnésium; si on ajoute un peu d'éther anhydre, il se déclare une très vive réaction qu'il faut modérer en refroidissant. On obtient finalement un liquide très fluide, peu coloré, sans dépôt appréciable. Après avoir chassé l'éther, il reste une masse grisâtre, confusément cristalline, très hygroscopique. Si, dans la solution étherée précédente (contenant 1 atome Mg pour 1 mol. CH^3I), on fait tomber 1 mol. d'un aldéhyde ou d'une cétone, il se produit une vive réaction et, en décomposant par l'eau acidulée la combinaison formée, on isole l'alcool secondaire ou tertiaire correspondant avec

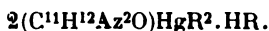
un rendement de 70 0/0 environ. Ces diverses réactions peuvent ainsi se formuler :



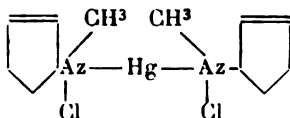
Par cette méthode, l'auteur a préparé les alcools nouveaux suivants : le *phénylisobutylcarbinol*, obtenu par l'action de la benzaldéhyde sur l'isobutylbromure de magnésium; le *diméthylphénylcarbinol*, par l'acétophénone et le méthyliodure de magnésium; le *diméthylbenzylcarbinol*, par l'acétone et le benzylbromure de magnésium.

G. ANDRÉ.

Nouvelle combinaison chlorurée de mercure et d'antipyrine;
J. VILLE et Ch. ASTRE (*C. R.*, t. 130, p. 837; 26.3.1900). — Les auteurs ont réussi à préparer de nouveaux dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine de formule générale

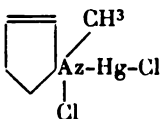


R représentant le radical halogéné monovalent; ils décrivent dans le présent travail la combinaison chlorurée. On dissout 27 gr. $\text{HgCl}^2 + 40$ gr. NaCl dans 500 cc. eau distillée, et on ajoute 50 cc. HCl . On verse cette liqueur dans une solution de 50 gr. d'antipyrine dans 500 cc. d'eau. Il se produit un corps bien cristallisé en lamelles rhomboïdales qui, lavé, essoré et séché dans le vide, répond à la formule $(\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O})^2\text{HgCl}^2.\text{HCl}$. Ce corps fond à 105-106°. Peu soluble dans l'alcool et l'eau, il se dissout mieux dans CHCl^3 . Ce corps présente certaines des réactions des sels mercuriques, cependant le bicarbonate et le carbonate sodiques ne précipitent pas sa solution aqueuse. Avec KI , la solution aqueuse du sel donne un ppté jaunâtre, sans trace de dépôt rouge, soluble dans un excès de réactif. Ce sel donne la réaction de l'antipyrine. Il peut être considéré comme le chlorhydrate d'un chlorure double de mercure et d'antipyrine dont la constitution serait



Cette constitution rendrait compte des propriétés distinctes de ce

corps et surtout de ce fait que le mercure paraît s'y trouver autrement fixé que dans le chlorure double de Hirsch et Schugten qui répond à la constitution :



G. ANDRÉ.

Etudes sur la composition des pétroles roumains; P. PONI (*Analele Academici romane*, t. 23; 21.3.1900). — L'auteur a étudié les parties volatiles (entre 0 et 100°) des pétroles de Colibasi. Il les a fractionnées d'abord de 5 en 5° dans un Claudon, et ensuite de 2 en 2° dans un appareil de sa construction consistant dans un Lebel entre les boules duquel se trouvent des tubes de 6 cm. remplis de perles. Certaines portions ont été fractionnées 8 fois; pour d'autres, il est allé jusqu'à 11 fois.

Chaque fraction a été purifiée au moyen des réactifs. Les naphylènes et les terpènes ont été éliminés par l'acide sulfurique concentré. Les benzènes ont été transformés en dérivés nitrés par le mélange nitrant (ac. sulfurique et azotique fumant). Le méthylpentaméthylène et les carbures saturés secondaires ont été oxydés par l'ac. azotique fumant.

Pour chaque fraction il a pris les densités à 0°. Les résultats ont été représentés par des courbes. Cela lui a permis de se rendre compte de l'état d'avancement des purifications, ainsi que de la nature des composés contenus dans chaque fraction.

L'auteur prouve d'abord que ces pétroles ne contiennent pas des carbures acétyléniques et éthyléniques. Pour cela il a fait passer les gaz dans une série de flacons laveurs remplis d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, d'une solution de HgCl_2 et d'eau bromée. Il a essayé l'action des mêmes réactifs sur les fractions liquides sans obtenir les dérivés correspondants.

Les gaz qui se dégagent du pétrole ont été dissous dans de l'alcool à 96° et ceux qui n'étaient pas solubles dans ce liquide ont été recueillis directement. Par des analyses eudiométriques, il a trouvé que les gaz régénérés par la chaleur de la solution alcoolique étaient composés principalement de pentane tertiaire et d'un peu de butane. Dans les autres gaz il a trouvé du propane et de l'éthane.

Le pentane tertiaire constitue aussi la plus grande partie de la portion qui passe entre 8-10°.

L'isopentane existe en grande quantité dans les fractions 26-36°.

Purifié par fractionnement il bout à 29°. Il est oxydé par l'ac. azotique fumant en donnant CO_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et deux corps solides dont l'un est entraîné avec de la vapeur d'eau et l'autre reste après l'évaporation de la liqueur acide. L'auteur étudiera ces corps aussitôt qu'il les obtiendra en plus grande quantité.

Le pentane normal a été purifié par l'ac. azotique fumant, qui enlève l'isopentane, et par des distillations successives F. 37°.

La fraction 50-52° présente un maximum de densité $D_0^0 = 0,696$. Tenant compte des récents travaux de Markownikoff, elle doit contenir du pentaméthylène et de l'hexane tertiaire.

Les hexanes contenus dans les fractions 58-70° sont en très grandes quantités. L'auteur n'a pas séparé à l'état de pureté les hexanes secondaires, mais d'après les quantités des fractions et d'après la variation des densités, il arrive à la conclusion que les trois isomères doivent exister dans ce pétrole.

L'hexane normal a été séparé du m.-p.-méthylène et des hexanes secondaires par l'action de l'ac. azotique fumant et des rectifications ultérieures.

Le m.-p.-méthylène (70-72°) est assez abondant. Oxydé par l'ac. azotique fumant, il a donné CO_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et des acides bibasiques desquels l'auteur a pu isoler les acides oxalique, succinique et glutarique.

Le benzène est en quantité assez faible. Il est entraîné dans les distillations par les vapeurs des hexanes et du m.-p.-méthylène. Dans les nitrations, l'auteur a obtenu le dinitrobenzène dans les fractions 64-66° jusqu'à 74-76°.

La fraction 80-82°, $D_0^0 = 0,7664$, contient de l'hexaméthylène presque pur. Le mélange nitrant n'a aucune action sur elle.

Les heptanes se trouvent en quantités notables dans les fractions 90-100°. La fraction 90-92° présente constamment un minimum de densité.

Les heptanes sont mélangés de toluène. On les en a séparés par le mélange nitrant avec production de o.- et p.-nitrotoluène.

Ils doivent contenir aussi du méthylhexaméthylène (F. 10°) car, après l'élimination du toluène et huit rectifications, les densités restent encore très fortes (de 0,7345 à 0,7515). L'auteur continue ses recherches.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUILLET 1900.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. LOCQUIN, 10, rue du Lycée, à Nancy.

Est nommé membre résident :

M. COFFIGNIER (Charles), chef de fabrication à la Société anonyme des produits chimiques de Saint-Denis, 149, rue Lafayette, à Paris, présenté par MM. BROCHET et QUILLARD.

Sont nommés membres non résidents :

M. MERLE (Albert), chimiste à l'usine de Rochine à L'houmeau-Pontouvre (Charente), présenté par MM. BLANC et BÉHAL;

M. FROSSARD (Henri), ex-chimiste au laboratoire municipal, à Ronchamp (Haute-Saône), présenté par MM. DELÉPINE et DESBARRIÈRES;

M. KOURNAKOFF, professeur à l'Institut supérieur des mines à Saint-Petersbourg, présenté par MM. LE CHATELIER et WYROUBOFF;

M. REUTER (Louis-Henry), docteur ès sciences, directeur des usines de Merck et C^{ie}, University and Clinton Places, à New-York (Et.-U.), présenté par MM. BERTRAND et ENGEL;

M. PERDRIX (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Marseille, présenté par MM. BERTRAND et FERNBACH;

M. CHUIT (de Genève), a envoyé par la poste trois plis cachetés à la date du 7 juillet 1900.

M. BLANC a déposé un pli cacheté à la date du 13 juillet.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le Catalogue (tome I et II) de la bibliothèque de l'Ecole nationale supérieure des mines ;

Les programmes des cours de l'Ecole nationale supérieure des mines.

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert.

Le *Journal de Chimie*, publié par l'Association des anciens élèves du laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Paris ;

Atti del reale istituto d'incoraggiamento di Napoli.

M. DE CLERMONT offre, de la part de M. H. de la Coux, un livre intitulé : *l'Eau dans l'industrie*. Il ajoute que ce livre très complet rendra service à tous ceux que cette question intéresse.

Les comptes sont approuvés et la Société vote des remerciements au Trésorier, au Rapporteur et aux membres de la Commission.

M. le Président annonce que les membres de la Société voudront assister à la réception qui aura lieu après le banquet offert par la Société chimique aux illustrations de la chimie pure et appliquée pourront le faire en payant une cotisation de 5 francs. La réception aura lieu à partir de 10 heures, le jeudi 19 juillet à l'Hôtel continental.

M. ENGEL est délégué par la Société pour la représenter au Congrès de Chimie appliquée.

M. BOUGAULT a oxydé l'anéthol par l'oxyde jaune de mercure et l'iode en solution alcoolique ; il a ainsi obtenu un aldéhyde de formule $C^{10}H^{12}O^2$. Cet aldéhyde, traité par l'oxyde d'argent alcoolique, a donné l'acide $C^{10}H^{12}O^3$, ou $CH^3O_{(1)}-C^6H_{(4)}-C^2H^4-CO^2H$. L'oxydation de cet acide conduit à l'acide anisique.

Or, il existe déjà deux acides ayant cette formule ; ce sont l'acide méthylhydroparacoumarique $CH^3O-C^6H^4-CH^2-CH^2-CO^2H$ fondant à 101° , et l'acide méthylphorétique $CH^3O-C^6H^4-CH<\begin{smallmatrix} CO^2H \\ CH^3 \end{smallmatrix}$, fondant à 103° . La théorie ne prévoit pas d'autres isomères et cependant l'acide nouveau, obtenu par M. Bougault, fondant à 57° , ne saurait être identifié à aucun des deux acides précédents.

L'étude plus approfondie des deux acides phlorétique et hydroparacoumarique fait disparaître cette anomalie, car elle conduit à l'identification de ces deux acides.

La form. de l'ac. hydroparacoumarique $OH-C^6H^4-CH^2-CH^2-C$

bien établie par sa synthèse à partir de l'acide para-amino-
amique, la formule $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ doit être attribuée
acide obtenu à partir de l'anéthol : c'est l'acide méthoxyhydra-
nique.

La formule de ce corps est confirmée par sa synthèse à partir de
side atropique.

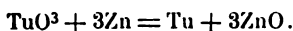
L'aldéhyde résultant de l'oxydation de l'anéthol par HgO et I est
onc l'aldéhyde méthoxyhydratropique $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.

Pour expliquer la formation de cet aldéhyde à partir de
anéthol, M. Bougault croit devoir donner à ce dernier la formule
 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, au lieu de celle admise jusqu'alors
 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Tous les corps analogues à l'anéthol, renfermant comme lui la
chaîne latérale, dite propénylique, donnent lieu aux mêmes réac-
tions : formation d'aldéhydes $\text{R}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ par HgO et I , et d'acides
correspondants $\text{R}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ par oxydation de ces aldéhydes avec
l'oxyde d'argent alcalin.

M. Bougault a vérifié ces faits avec l'isosafröl, l'isométhyleugenol
et l'isoapiol.

M. DELÉPINE, se basant sur les déterminations antérieures faites
avec M. HALLOPEAU sur la chaleur d'oxydation du tungstène,
propose une méthode de préparation de ce métal, basée sur la
réaction :



Il expose les résultats obtenus. Le métal ainsi préparé possède
entre autres, la densité 18.67.

M. LÉGER a constaté que la réaction de Klunge ($\text{SO}^4\text{Cu} + \text{NaCl}$)
n'appartient pas à la barbaloine, mais bien à l'isobarbaloine. Il donne
la préparation et les caractères de la barbaloine pure exempte d'iso-
barbaloine. Ayant examiné l'aloès du Cap, il a constaté que cet aloès
renferme une première aloïne identique à la barbaloine et une
deuxième différente de toutes celles qu'il a fait connaître jusqu'ici.
Il se propose de revenir prochainement sur cette dernière aloïne.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 JUIN 1900.

Présidence de M. CAUSSE, vice-président.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. SISLEY communique ses nouvelles expériences sur les théories de la teinture et les bases des matières colorantes du diphénylméthane.

Après avoir passé en revue les diverses théories de la teinture, M. Sisley montre que certains phénomènes de teinture, qui pouvaient être considérés comme des arguments pour les partisans de la théorie de la fixation des matières colorantes par salification, deviennent au contraire des preuves en faveur de la théorie où l'on admet que les fibres jouent le rôle d'un dissolvant.

Il montre que diverses bases incolores de matières colorantes, dérivées du triphénylméthane, se dissolvent à chaud dans certains réactifs neutres ou même basiques, tels que l'alcool amylique, seul ou additionné d'une petite quantité d'alcali caustique, l'aniline, avec une couleur tout à fait comparable à celle avec laquelle ces substances se fixent à chaud sur la soie ou la laine.

En raison des précautions spéciales qu'il a prises pour éviter la présence de toute trace d'acide dans ses réactifs, M. Sisley admet que la base non colorée colore à chaud l'alcool amylique ou l'aniline se dissolvant dans ces réactifs, probablement par suite d'une transposition moléculaire, et assimile la teinture des fibres dans des conditions analogues à ce même phénomène de dissolution.

L'hypothèse de l'existence des deux bases dont une incolore et l'autre colorée dans les matières colorantes dérivées de la rosaniline a du reste été déjà émise par divers auteurs et vient d'être confirmée par les expériences de Hantzsch.

M. Sisley montre en outre que si certains acides colorés se fixent sur les fibres avec la couleur de leur sel ce n'est pas forcément comme l'admettent les partisans de la théorie de la salification parce que l'acide de la matière colorante forme un sel insoluble avec la fibre, mais fort probablement aussi parce qu'il s'agit également dans ce cas, d'une dissolution.

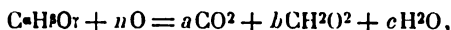
effet, M. Sisley a pu obtenir une coloration analogue à celle nposé salin, et par suite à celle du colorant fixé sur fibre, en vant à chaud l'acide coloré dans l'alcool amylique ou l'ani- n ne peut donc pas dans ce cas émettre l'hypothèse d'une ition.

Sisley accompagne sa communication de nombreuses expé- s qui démontrent au fur et à mesure l'exactitude des faits xpose.

ÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

. — Oxydation des acides bibasiques de la série grasse le permanganate de potasse acide; par M. L. PERDRIX.

s des mémoires publiés précédemment (1), j'ai montré que, opère en liqueur rendue très acide par l'acide sulfurique et mpérature de l'ébullition, la plupart des alcools polyato- s et de leurs dérivés sont transformés par le permanganate asse en anhydride carbonique, acide formique et eau; de u'en général, l'oxydation de ces substances peut être repré- par la formule suivante :



es conditions :

$$a + b = \alpha,$$

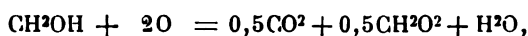
$$2b + 2c = \beta,$$

$$2a + 2b + c = \gamma + n.$$

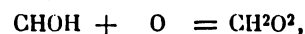
onnaissance d'une seule des indéterminées n, a, b, c , déjà ar les équations ci-dessus, serait donc suffisante; mais, e rien n'indique *a priori* que le mode de décomposition soit airement de la forme indiquée plus haut, je me suis attaché, haque cas particulier, à déterminer séparément n, a et b ; ce é a l'avantage de faire intervenir dans le calcul la réaction mentale tout entière.

Des différentes équations ainsi établies (1) pour toute une de corps organiques, j'ai déduit que, pour la plupart des al polyatomiques et de leurs dérivés, il existe une relation entr fonctions chimiques de la substance considérée et son mode dation; de telle sorte que, la formule développée de cette : tance étant connue, il est possible, dans beaucoup de ca déterminer *a priori* son mode d'oxydation; et qu'inverseme mode d'oxydation peut servir à confirmer, parfois même à c tériser les fonctions du corps étudié.

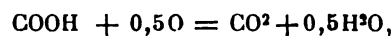
. Voici les résultats indiqués pour les différents groupes fonctionnels :



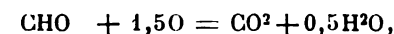
Alc. prim.



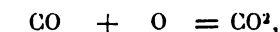
Alc. sec.



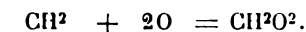
Acide.



Aldéhyde.

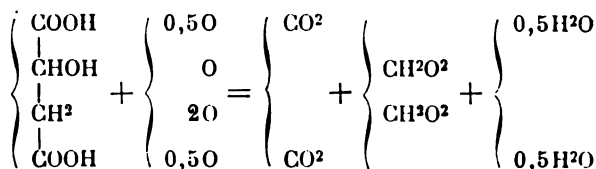


Acétone.

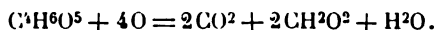


Carbure.

Dans ces conditions, l'oxydation de l'acide malique (*butar dioïque 1.4*) par exemple, doit être représentée par la formul



ou



Cette formule est identique à celle qui a été indiquée par

(1) La méthode expérimentale a été indiquée d'une façon détaillée et ec dans le mémoire précédemment cité (voir *Ann. de la Faculté des Scien Marseille*, t. 6, fasc. 6, p. 4).

de Saint-Gilles pour l'oxydation de l'acide malique en milieu acide (1) et que j'ai vérifié.

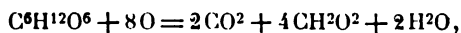
Toutefois, il est bien entendu que les équations ainsi déterminées *a priori* doivent toujours passer au contrôle de l'expérience. Pour quelques groupements ci-dessus indiqués, le nombre des corps étudiés est assez restreint; certains autres importants, tels que COH (alcool tertiaire), CH, C, ne sont pas indiqués. Le travail actuel a pour but de combler cette lacune.

D'autre part, j'ai montré moi-même (2) que les formules ci-dessus ne sont pas absolument générales et applicables à tous les cas de la série grasse. Ainsi, les acides gras monobasiques ne sont pas oxydés dans les conditions expérimentales indiquées; les alcools primaires se transforment en aldéhydes et acides correspondants; les alcools secondaires et tertiaires en cétones et acides inférieurs. J'ai signalé de plus d'autres exceptions: l'acide succinique, qui ne s'oxyde pas; l'acide lactique, qui se transforme en acide acétique, etc. Ces cas exceptionnels méritaient d'être étudiés plus complètement: ils font l'objet de la deuxième et de la troisième partie de ce mémoire.

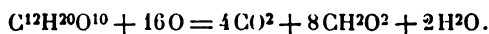
1. — Substances s'oxydant suivant les formules générales.

Groupement CO.

L'équation d'oxydation correspondant au groupement cétonique CO a été déduite d'une expérience: l'action du permanganate sur les solutions de lévulose. Pour cette cétose, la formule expérimentale trouvée est la suivante:



et ce résultat est d'ailleurs confirmé par celui que fournit l'inuline:



Mais, pour fixer la relation correspondant à une fonction aussi importante, il était bon de ne pas se borner à un seul corps; j'ai étudié l'oxydation d'autres substances présentant également le groupement CO, en particulier des 3 acides cétoniques suivants: l'acide mésoxalique (*propanone 2-dioïque 1.3*), l'acide acétone

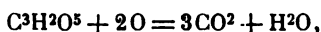
(1) PÉAN DE SAINT-GILLES, Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, n° 55; 1859).

(2) *Ann. de la Faculté des sciences de Marseille (loc. cit.)*.

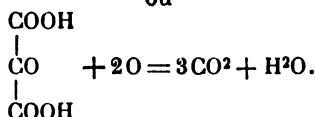
dicarbonique (*pentanone 3-dioïque 1.5*) et l'acide pyruvique (*propanone-oïque*).

Acide mésoxalique (propanone-2-dioïque-1.3). — La solution d'acide mésoxalique est facilement oxydée par le permanganate acide, et donne un abondant dégagement d'anhydride carbonique : la fin est facile à saisir.

La formule expérimentale d'oxydation est la suivante :

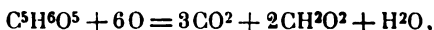


ou

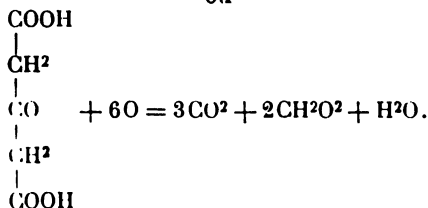


Ce qui rentre dans le cas général.

Acide acétone-dicarbonique (pentanone 3-dioïque 1.5). — Ce acide a été préparé par le procédé de v. Pechmann (1), c'est-à-dire en chauffant au bain-marie l'acide citrique avec 2 fois son poids d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'oxyde de carbone. Cet acide, purifié par dissolutions et cristallisations dans l'éther, a été redissous dans l'eau et étudié la façon ordinaire. Comme le précédent, sa solution chaude est facilement et immédiatement attaquée par le permanganate acide on constate assez nettement le moment où la réaction est terminée et l'on trouve qu'elle a lieu suivant la formule :



ou



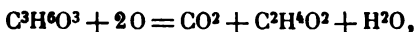
Cette équation est bien en accord avec les résultats précédemment acquis.

Acide pyruvique (propanone-oïque). — Avec l'acide pyruvique nous allons voir encore le groupement cétonique se comporter la même façon ; mais ici, la réaction est plus complexe. L'ac

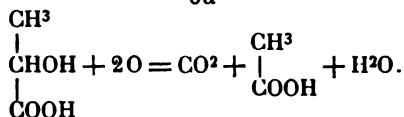
(1) *D. ch. G.*, t. 17, p. 2542.

pyruvique, en effet, a des relations très étroites avec l'acide lactique ordinaire : il en dérive par oxydation ménagée; et inversement, l'amalgame de sodium redonne avec lui de l'acide lactique.

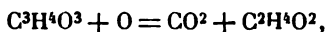
Or, j'ai montré que l'acide lactique, en s'oxydant par le permanganate acide, donne de l'acide acétique, d'après l'équation suivante :



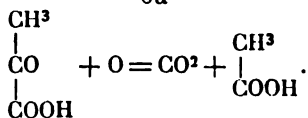
ou



Il en est de même de l'acide pyruvique, pour lequel l'expérience a donné :



ou

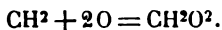


Ici encore le groupement CO est oxydé suivant la méthode générale.

Je dois faire remarquer, à propos de ce corps, que l'acide pyruvique m'a présenté une particularité spéciale : les différents échantillons que j'ai employés renfermaient toujours un peu d'acide acétique. J'ai dû en tenir compte, en déterminant préalablement la proportion d'acide acétique existant dans la solution; elle atteignait fréquemment 20 à 25 0/0.

Groupement CH².

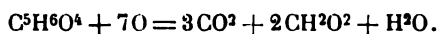
Nous avons vu qu'en général le groupement CH² se comporte, en présence du permanganate acide, de la façon suivante :



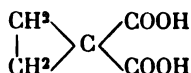
Ce résultat est basé sur les modes d'oxydation des acides malonique, malique, etc. Il se vérifie, comme nous venons de le voir, dans le cas de l'acide acétone-dicarbonique; il est de plus confirmé pour l'acide itaconique, comme je vais l'indiquer maintenant.

D'autres faits que nous trouverons dans la suite (acides citrique, pyrotartrique, etc.) sont aussi d'accord avec la même conclusion.

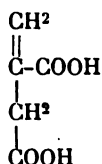
Acide itaconique (1 butène-oïque 4-méthanoïque 2). — L'acide itaconique est attaqué comme les précédents, et l'expérience montre qu'il s'oxyde d'après l'équation suivante :



Nous devons donc admettre, ainsi qu'il résultera d'expériences indiquées plus loin, que cet acide ne renferme pas de groupements CH^3 , mais deux groupements CH^2 . Ce qui correspond à l'un des schemas suivants :

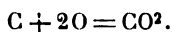


ou



On adopte généralement la seconde de ces formules, et à juste raison, puisque l'électrolyse de cet acide donne naissance à de l'allylène et de l'anhydride carbonique (Aarland et Carstanjen).

Mais alors, il résulte de l'équation ci-dessus indiquée que le radical C s'oxyde de la façon suivante :



J'ai d'ailleurs retrouvé ce fait pour d'autres acides et, en particulier, comme nous allons le voir, pour l'acide aconitique.

Toute différente est l'oxydation des isomères de l'acide itaconique, les acides mésaconique et citraconique, ceux-ci renfermant un radical CH^3 ; je reviendrai sur ce point.

Groupement COH.

Avant d'aborder les cas particuliers auxquels je viens de faire allusion, il convient encore de considérer les corps renfermant les groupements fonctionnels COH et CH.

Pour ceux-là, les expériences sont plus limitées, puisque nous ne pouvons, pour le moment, faire entrer en ligne de compte que les substances qui ne contiennent pas de radicaux alcooliques (CH^3 , C^2H^3 , etc.).

J'y suis cependant arrivé pour l'acide citrique, par exemple, qui renferme ce groupement uni seulement aux radicaux CH^3 et aux carboxyles COOH dont nous connaissons le mode d'oxydation.

Acide citrique (pentanedioïque 1.5-3 ol-3 méthanoïque). — L'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse et l'acide sulfurique a été étudiée d'une façon spéciale par Péan de Saint-Gilles (1), qui a trouvé, parmi les produits formés, de l'acétone et probablement un peu d'acroléine et d'acide acrylique, en même temps que de l'acide formique.

Cependant, si l'on opère en solution suffisamment étendue et ne contenant qu'une proportion relativement faible d'acide sulfurique, les résultats que l'on obtient pour l'acide citrique sont nets et rentrent dans la règle générale, comme le montre l'expérience suivante :

Expérience portant sur 1^{er},705 d'acide citrique dissous dans 60 cc. de liquide. On ajoute 10 cc. d'acide sulfurique.

La liqueur de permanganate est telle que 11 cc. oxydent 50 cc. d'une solution N/10 d'acide oxalique.

Au commencement, la décoloration de la liqueur de permanganate est immédiate, elle est ensuite plus lente; la fin de la réaction est assez facile à saisir. On constate qu'il faut ajouter 270 cc. de liqueur de permanganate; ce qui correspond, par molécule d'acide citrique oxydée, à un nombre d'atomes d'oxygène égal à :

$$\frac{3,16 \times 0,05 \times 270 \times 192 \times 5}{11 \times 1,705 \times 316} = 6^{\text{at}},91 \text{ (oxygène).}$$

On recueille 1^{er},528 d'anhydride carbonique; cela représente, par molécule d'acide citrique, un nombre de molécules d'anhydride carbonique égal à :

$$\frac{1,528 \times 192}{1,705 \times 44} = 3^{\text{mol}},91 \text{ (CO}^2\text{).}$$

Après l'expérience, le résidu était de 340 cc. — 110 cc. de ce liquide sont soumis à la distillation fractionnée par la méthode de M. Duclaux; et les acidités des différentes prises de 10 en 10 cc., déterminées avec une solution N/10 de soude, sont inscrites dans le tableau suivant :

(1) PÉAN DE SAINT-GILLES, *Ann. Chim. Phys. (loc. cit.)*.

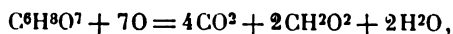
Numéros des prises.	Acidités.	Acidités totales.	Volume d'acide formique N
1.....	1,9	1,9	168 ^{cc}
2.....	2,1	4,0	172
3.....	2,25	6,25	171
4.....	2,45	8,7	173

Une expérience préliminaire ayant montré que l'acide vol uniquement de l'acide formique, on calcule à la façon ordinaire le volume d'acide formique N/10 qui, d'après ces nombres dans les 340 cc. résidus. On trouve ainsi les résultats tirés dans le tableau ci-dessus. La moyenne est 171 cc.

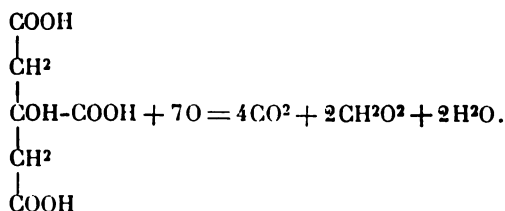
Par oxydation d'une molécule d'acide citrique, il s'est formé un nombre de molécules d'acide formique égal à :

$$\frac{4,6 \times 0,171 \times 192}{1,705 \times 46} = 1^{\text{mol}},92 \text{ (acide formique).}$$

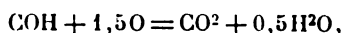
Il résulte de cette expérience, que, dans les conditions où je suis placé, l'acide citrique est à peu près complètement oxydé d'après la formule suivante :



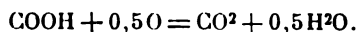
ou, en développant :



Cette équation rentre dans le cas général, si l'on admet l'oxydation du groupement alcool tertiaire COH se fait suivant la formule :



c'est-à-dire d'une façon tout-à-fait analogue au carboxyle



(1) *Ann. de la Faculté des sciences de Marseille (loc. cit.).*

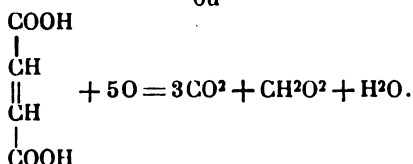
Groupement CH.

Ce groupement existe fréquemment dans les acides bibasiques présentant une liaison éthylénique, comme les acides fumarique, maléique, aconitique, etc. Mais, je ne considérerai encore, pour le moment, que le cas des acides dans lesquels n'entrent pas de radicaux alcooliques (CH^3 , C^2H^3 , etc.).

Les acides les plus simples qui répondent à ces conditions sont les acides *fumarique* et *maléique* (2 butène-dioïque 1.4). Tous deux s'oxydent d'après la formule suivante :



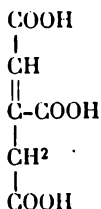
ou



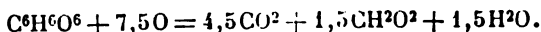
Ce résultat rentre dans le cadre général, si l'on admet pour le groupement CH le mode d'oxydation suivant :



J'ai pu confirmer cette hypothèse par un nouvel exemple, en m'adressant à l'acide aconitique (2 pentènedioïque 1.5-3 méthanoïque), dont la constitution est :



La solution aqueuse de cet acide décolore facilement le permanganate, et la réaction expérimentale est représentée par l'équation



Calculée d'après mes formules générales, elle doit être :

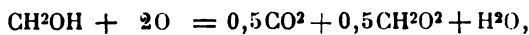
$$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{COOH} + \\ \text{CH}^2 + \\ \text{CH} + \\ \text{C} + \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 1,5\text{O} = \\ 2\text{O} = \\ 2\text{O} = \\ 2\text{O} = \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 3\text{CO}^2 \\ \\ 0,5\text{CO}^2 + \\ \text{CO}^2 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} 1,5\text{H}^2\text{O} \\ \\ 0,5\text{CH}^2\text{O}^2 \\ \\ \end{array} \right\}$$

ou

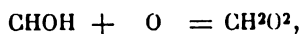
$$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^6 + 7,5\text{O} = 1,5\text{CO}^2 + 1,5\text{CH}^2\text{O}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O},$$

formule théorique identique au **résultat expérimental**.

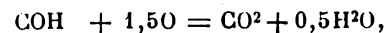
En résumé, on peut donc conclure **que**, lorsqu'il n'entre dans la molécule de radicaux alcooliques (CH^3 , C^2H^5 , etc.) l'oxidation par le permanganate acide de tous les corps **que** j'ai étudiés s'effectue d'après la nature des groupements moléculaires et peut être résumée par les formules suivantes :



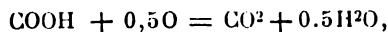
Alc. prim.



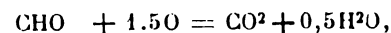
Alc. sec.



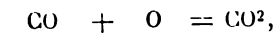
Alc. tert.



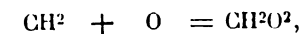
Acide.



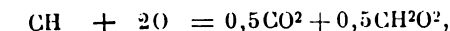
Aldéhyde.



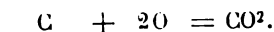
Cétone.



Carbure.



Carbure.



Carbure.

Mais, si l'on s'adresse aux acides monobasiques ou bibasiques normaux de la série grasse, d'une part; et d'autre fois à des e

qui renferment des radicaux alcooliques, les résultats sont différents; et ce sont ces deux catégories que nous allons étudier maintenant.

II. — Acides bibasiques normaux de la série grasse.

J'ai déjà indiqué que l'acide *succinique* normal (*butanedioïque*) résente, au point de vue de l'oxydation par le permanganate de potassium, une résistance tout-à-fait spéciale, et qu'il n'est pas attaqué dans les conditions où ses homologues inférieurs, les acides oxalique et malonique, le sont si facilement. Il en est de même de l'asparagine.

Ce fait n'est nullement isolé. D'abord, nous savons que les acides monobasiques normaux résistent également dans les mêmes conditions : l'acide stéarique, en particulier, n'est que lentement et faiblement oxydé; une petite quantité seulement est brûlée et donne de l'anhydride carbonique, la majeure partie restant à l'état d'acide stéarique.

Je me suis proposé de rechercher si cette résistance de l'acide succinique lui était particulière, ou s'il en était de même pour ses homologues supérieurs, qui sont :

L'acide pyrotartrique normal (méthylbutanedioïque).	$C^5H^8O^4$
L'acide adipique normal (hexanedioïque).....	$C^6H^{10}O^4$
L'acide pimélique normal (heptanedioïque).....	$C^7H^{12}O^4$
L'acide subérique normal (octanedioïque).....	$C^8H^{14}O^4$

L'expérience montre que ces acides présentent tous la même propriété et se comportent comme l'acide succinique.

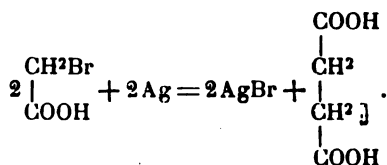
Ainsi pour l'acide pyrotartrique normal de synthèse, l'oxydation est à peu près nulle; elle est inférieure à 1/100. Avec l'acide subérique également.

Avec les acides adipique et pimélique, il y a eu une attaque plus marquée, mais qui n'a pas dépassé 4 0/0, même après 3 heures de chauffe. Après l'expérience, on retrouve l'acide dans la liqueur.

Etant données les difficultés spéciales que présente la préparation de ces acides normaux, sans isomères, on peut conclure de ces résultats que les acides bibasiques normaux sont inattaquables, comme les acides monobasiques correspondants. Ce résultat se comprend d'ailleurs, puisque ce sont en général des produits de l'oxydation des matières grasses par l'acide azotique.

De plus, comme l'acide succinique, ils peuvent être considérés comme résultant de l'union de 2 molécules d'acides monobasiques, ayant perdu dans leurs groupements terminaux CH^3 un atome

d'hydrogène et unis par la valence libre. Cette conception a été vérifiée par Steiner (1) dans sa synthèse de l'acide succinique par l'acide monobromacétique et l'argent en poudre :



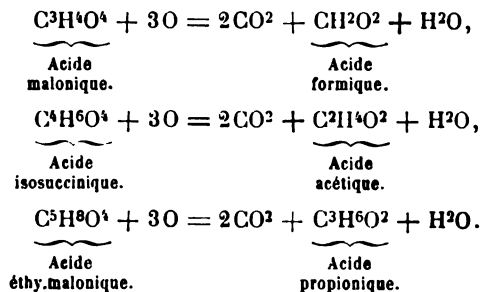
Par un procédé analogue, en employant l'acide iodopropionique, Wislicenus a réalisé la synthèse de l'acide adipique. Avec un mélange à équivalents égaux d'acides monochloracétique et monobromopropionique, j'ai obtenu de même de l'acide pyrotartrique normal, mélange d'acides succinique et adipique.

III. — *Acides bibasiques de la série grasse présentant un groupement alcoolique* (CH^3 . C^2H^5 , etc.).

Nous savons déjà que certains corps, et en particulier l'acide lactique, l'acide pyruvique, renfermant un groupement CH^3 , donnent par oxydation, non plus de l'acide formique, mais de l'acide acétique.

L'expérience m'a montré que ce fait est susceptible de généralisation. Comparons, par exemple, l'oxydation des trois acides *malonique* (*propanedioïque*), *isosuccinique* (*méthyl-2-propanedioïque*) et *éthylmalonique* (*éthyl-2-propanedioïque*).

Ces acides s'oxydent facilement, dans les conditions où je me suis placé, en donnant respectivement les 3 réactions suivantes :



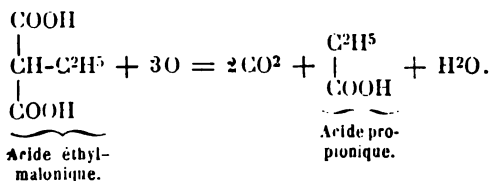
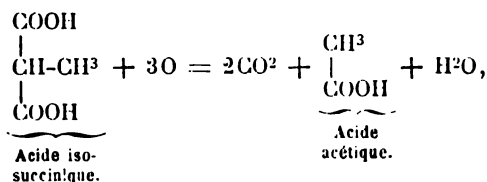
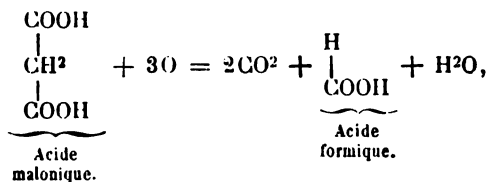
Si, en effet, l'on recueille les acides volatils formés par l'oxydation de ces 3 corps; et si on les soumet à la distillation fractionnée par la méthode de M. Duclaux, en rapportant à 100 l'acidité totale

les dix premières prises, on obtient les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Acide (1) malonique.	Acide formique.	Acide iso- succinique.	Acide acétique.	Acide éthyl- malonique.	Acide propionique.
5,8	5,9	7,5	7,4	12,2	12,0
12,0	12,2	15,3	15,2	24,1	23,8
18,7	19,0	23,6	23,4	35,5	35,2
26,0	26,4	32,2	32,0	46,3	46,2
33,9	34,4	41,2	40,9	56,9	56,5
42,6	43,2	50,8	50,5	66,9	66,6
52,5	52,8	61,1	60,9	76,2	75,9
63,9	64,6	72,2	71,9	85,0	84,7
79,3	79,6	81,6	81,4	92,9	92,7
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

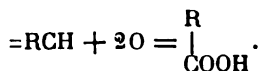
) Les nombres inscrits dans les colonnes marquées : acide malonique, isosuccinique, éthylmalonique, sont ceux qui correspondent expérimentalement aux acides volatils obtenus par l'oxydation de ces substances. Les nombres inscrits dans les colonnes : acide formique, acétique, propionique, sont ceux indiqués par M. Duclaux pour ces différents acides.

Les trois équations précédentes peuvent être écrites de la façon suivante :



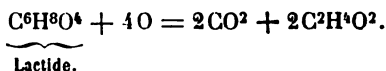
Sous cette forme, la comparaison est plus nette et plus frappante; elle nous permet de donner la conclusion suivante :

Quand un radical alcoolique monovalent R est uni à un groupement CH, le nouveau groupement divalent =RCH ainsi formé s'oxyde d'après la formule suivante :

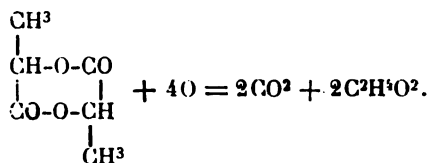


Cette règle ne se vérifie pas seulement pour les corps précédents; elle s'applique encore à des dérivés plus complexes.

L'oxydation de la *lactide* par exemple se fait d'après la réaction :

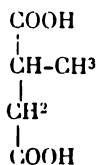


On voit immédiatement que ce procès d'oxydation correspond bien à sa constitution d'après la règle précédente. La formule développée est en effet :

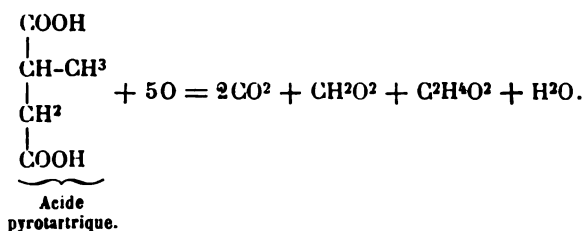


Il en est de même avec l'acide pyrotartrique ordinaire; mais, pour ce corps, il est à remarquer que l'oxydation est beaucoup plus difficile et plus lente qu'avec toutes les substances préalablement étudiées.

En général, pour les corps précédents, pendant la plus grande partie de la réaction, quand on fait tomber la solution de permanganate dans la liqueur chaude, la décoloration est immédiate; ce n'est que vers la fin que l'action se ralentit, et qu'on est obligé de soumettre le liquide à une bonne ébullition. Avec l'acide pyrotartrique, au contraire, dès le commencement, la décoloration est lente; elle est d'ailleurs toujours incomplète; et il faut souvent 3 ou 4 heures pour arriver à oxyder à peine 1/3 de l'acide employé. Ce fait expérimental s'explique si l'on considère ce corps comme l'acide *méthylsuccinique* ou *méthyl 2-butanedioïque 1.4.*

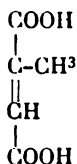


On conçoit dès lors que cet acide puisse, comme son homologue inférieur, présenter une résistance spéciale à l'oxydation. Quoi qu'il en soit, la partie de ce corps qui se décompose le fait encore suivant les règles posées ci-dessus, c'est-à-dire d'après la formule :

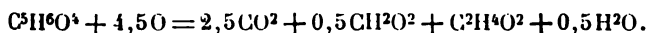


Enfin, la résistance à l'oxydation du groupement alcoolique CH^3 dans la série grasse est encore bien mise en évidence par les résultats fournis par les acides citraconique et mésaconique, homologues supérieurs des acides maléique et fumarique.

Ces acides (*2 butène-méthyl 2-dioïque 1-4*) ont pour formule développée



Ils s'oxydent tous deux d'après l'équation suivante :

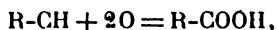


Il résulte de cette formule que ces corps se comportent partiellement comme les acides bibasiques, les groupements C, CH et COOH étant oxydés comme à l'ordinaire; mais que, d'autre part, le groupement CH^3 , ne s'oxydant pas, reste uni au carboxyle supérieur pour donner naissance à un acide gras monobasique non oxydable. Ils ne renferment pas d'ailleurs le groupement $\text{CH}-\text{CH}^3$ et ne rentrent pas par conséquent dans la règle précédente.

En résumé, on peut conclure des faits que je viens d'exposer que l'oxydation des acides gras bibasiques par le permanganate de potasse et l'acide sulfurique dépend des fonctions de ces acides et des groupements moléculaires qu'ils renferment. J'ai indiqué à la fin de la première partie de ce mémoire les relations qui existent entre les groupements fonctionnels et le procès d'oxydation.

Dans la seconde partie, j'ai montré que les acides gras bibasiques normaux, à partir de l'acide succinique, présentent une résistance spéciale à l'oxydation; ce qui peut s'expliquer en les considérant comme résultant de la condensation des acides monobasiques normaux inattaquables comme eux.

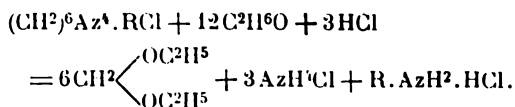
Enfin, il résulte de la troisième partie que les radicaux alcooliques ($\text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5$), existant même dans les chaînes latérales, restent inattaqués et que, dans le cas où ils sont unis au radical CH , l'oxydation se fait suivant l'équation :



les autres groupements conservant le mode d'oxydation indiqué par les formules générales.

N° 122. — Action de l'hexaméthylènetétramine sur les éthers des acides chlor- et bromacétiques; par M. R. LOCQUIN.

M. Delépine a montré (*Bull.*, t. 17, p. 290) que l'hexaméthylènetétramine se combine aux éthers halogénés des alcools en donnant des produits d'addition que l'alcool chlorhydrique décompose en l'acétal correspondant à l'aldéhyde formique, chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate d'amine. L'équation est la suivante :



Or, on peut considérer le chloracétate d'éthyle comme du chlorure de méthyle dont un atome d'hydrogène est substitué par le groupement $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. Il était donc intéressant de rechercher si cet éther se combinerait avec l'hexaméthylènetétramine comme le fait le chlorure de méthyle et d'examiner la manière de se conduire du produit d'addition vis à vis de l'alcool chlorhydrique. Il est à remarquer que l'amine provenant de cette décomposition ne sera autre que le glycocolate d'éthyle.

Cette réaction avait d'autant plus de chances de se produire que M. Auger a fait voir dans un récent travail (*Bull.*, t. 21, p. 5) que l'hexaméthylènetétramine se combine au chloracétate de potassium en donnant du glycocolle. Or la condensation de l'hexaméthylènetétramine avec le chloracétate d'éthyle a déjà été tentée

par M. Hartung (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 46, p. 3); mais, ce savant n'a pu obtenir le produit d'addition attendu. Il annonce avoir condensé deux molécules d'hexaméthylènetétramine et une molécule de chloracétate d'éthyle avec départ d'une molécule d'alcool. Il a, en outre reconnu la formation de chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine.

Désireux de savoir s'il était possible de réaliser les conditions dans lesquelles la réaction de M. Delépine peut prendre naissance, M. Bouveault m'a prié de reprendre l'étude de cette question.

J'ai suivi le mode opératoire indiqué par M. Delépine. J'ai mis en suspension l'hexaméthylènetétramine dans cinq fois son poids de chloroforme et j'ai ajouté la quantité théorique de chloracétate de méthyle que j'ai préféré au chloracétate d'éthyle à cause de la plus grande facilité de cristallisation des dérivés méthylés. Le mélange s'échauffe spontanément en même temps que l'hexaméthylènetétramine se dissout en partie. Par refroidissement le tout se prend en une masse de beaux cristaux qui, après essorage, lavage au chloroforme et dessiccation dans le vide, ont été soumis à l'analyse.

Ces cristaux sont incolores, extrêmement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Ils fondent à 141°. Il est impossible de les faire recristalliser dans l'alcool qui leur fait subir une modification profonde.

L'analyse a fait voir que ce composé était bien réellement le produit d'addition d'une molécule d'hexaméthylèneamine et d'une molécule de chloracétate de méthyle. Dans les conditions où nous l'avons obtenu il s'est déposé avec une molécule d'eau de cristallisation. Voici les résultats analytiques, calculé pour $C^6H^{12}Az^4 \cdot CH^3ClCO^2CH^3$: C, 43.46; H, 6.84; Az, 22.53; Cl, 14.28 — calculé pour $C^6H^{12}Az^4CH^3Cl \cdot CO^2CH^3 + H^2O$: C, 40.53; H, 7.13; Az, 21.04; Cl, 13.32 — trouvé : C, 40.32; H, 7.50; Az, 21.05; Cl, 13.87.

Connaissant les conditions dans lesquelles se fait la réaction d'addition, j'ai recommencé l'expérience avec le bromacétate d'éthyle, d'un usage plus courant que le chloracétate de méthyle. J'ai obtenu sans aucune difficulté, et avec un rendement excellent, le produit d'addition cherché sous forme de petits cristaux incolores, de solubilités analogues à celles du composé précédent. Ce nouveau corps fond à 172-173° et ne peut être recristallisé dans l'alcool qui l'altère profondément. Force a donc été de l'analyser à l'état brut. Cette analyse a fait voir qu'il répond à la formule

$C^6H^{12}Az^4 \cdot CH^3BrCO^2C^2H^5$, calculé : C, 39.08; H, 6.48; Br, 26.05; Az, 18.24 — trouvé : C, 39.25; H, 6.50; Br, 25.43; Az, 18.79.

J'ai soumis ce produit d'addition à l'action de l'acide chlorhydrique alcoolique. J'ai reconnu qu'il est avantageux d'employer de l'alcool chlorhydrique saturé et en large excès dans lequel on introduit peu à peu le produit finement pulvérisé. La réaction, quoiqu'assez vive, est modérée. On la termine en chauffant quelques temps au bain-marie au réfrigérant à reflux. Il se dépose un abondant précipité de chlorhydrate d'ammoniaque qu'on essore et qu'on lave à l'alcool. On distille ensuite les eaux-mères au bain-marie; le distillat est formé d'un mélange d'alcool et de formal diéthylique. Le résidu est ensuite distillé à sec, au bain-marie, sous pression réduite; le résidu solide obtenu est repris par l'alcool absolu bouillant et la solution est filtrée à chaud. Elle abandonne par refroidissement de belles aiguilles blanches présentant les caractères apparents du chlorhydrate de glycollate d'éthyle. Mais, le sel obtenu fond à 146° tandis que les auteurs indiquent 144° .

L'analyse m'a montré que ce produit était un mélange de chlorhydrate de glycollate d'éthyle et du bromhydrate correspondant dans la proportion de 2 à 1 environ. Malgré le grand excès d'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique n'a pas été déplacé.

J'ai donc recommencé la décomposition du produit d'addition en employant l'alcool bromhydrique, sans rien changer pour le reste au mode opératoire que j'ai décrit. J'ai obtenu de longues aiguilles transparentes et incolores fondant à 166° et constituant le bromhydrate, encore inconnu, de glycollate d'éthyle. Il est très difficile d'obtenir ce composé à l'état de pureté parfaite et il n'y pas laisser une certaine quantité de bromhydrate d'ammoniaque. Je l'ai fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool absolu dans lequel le bromhydrate d'ammoniaque est loin d'être insoluble et c'est par évaporation lente de ce dissolvant que j'ai obtenu les cristaux les plus purs. Ils m'ont donné les résultats analytiques ci-dessous, calculé : C, 26.08; H, 5.43; Br, 42.49; Az, 7.60 — trouvé : C, 25.61; H, 5.75; Br, 43.77; Az, 8.07.

On voit donc que la réaction de M. Delépine peut être étendue aux éthers des acides acétiques halogénés. Les essais auxquels j me suis livré semblent indiquer qu'elle ne s'applique pas aux éthers des autres acides gras halogénés.

J'ai fait remarquer, au cours de ce mémoire, que l'alcool bouillant modifie profondément le produit d'addition d'une molécule d'hexaméthylènetétramine avec une molécule de chloracétate de méthyl

ou de bromacétate d'éthyle. J'ai reconnu qu'il se faisait abondamment, ainsi que M. Hartung l'a constaté, dans le premier cas, du chlorhydrate, et, dans le second cas, du bromhydrate d'hexaméthylènetétramine. Ces deux sels ont des points de fusion qui varient considérablement suivant le mode opératoire : Dans le tube capillaire chauffé au moyen de l'acide sulfurique, ils fondent l'un et l'autre, en se décomposant, à 188-189°, avec coloration dès 180°, comme l'a trouvé M. Delépine; chauffés rapidement, sur la surface d'un bain de mercure, ils fondent à 215-220°.

M. Hartung a obtenu le chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine en condensant cette base avec le chloracétate d'éthyle, parce qu'il opérait en solution alcoolique et décomposait par suite le produit de condensation qui a tout d'abord pris naissance. Quant au second produit de condensation cristallisé qu'il décrit et auquel il donne pour formule $C^{14}H^{25}Az^8ClO$, je n'ai pu l'obtenir jusqu'ici. Dans la réaction de l'alcool sur le produit d'addition avec le chloracétate d'éthyle, c'est évidemment ce dernier corps qui fournit l'acide chlorhydrique destiné à salifier l'hexaméthylènetétramine; je me préoccupe actuellement de déterminer ce que devient le reste de la molécule.

(Institut chimique de Nancy; laboratoire de M. Bouveault.)

N° 123. — Action des acides sulfureux et sulfhydrique sur la pyridine; par M. G. ANDRÉ.

J'ai décrit, il y a quelque temps [*C. R.*, t. 125, p. 1187; t. 126, p. 1105; et *Bull.* (3), t. 19, p. 53 (1898)] un certain nombre de combinaisons de la pyridine avec les acides formique, acétique et propionique. J'ai continué cette étude en m'adressant au gaz sulfureux et je suis arrivé, par combinaison directe de ce gaz avec le gaz sulfhydrique, en présence soit de pyridine seule, soit d'un mélange d'eau et de pyridine, à préparer des composés très bien cristallisés dont je vais donner la description.

I. — Si on sature de la pyridine sèche par un courant de gaz sulfureux sec, le liquide jaunit fortement et dépose, soit spontanément, soit après exposition sous cloche sur de la potasse caustique, de très belles lamelles jaunes, très déliquescentes, difficiles à manier à cause de leur facile décomposition. Leur analyse est assez délicate et, après plusieurs tâtonnements exécutés en vue de débarrasser rapidement les cristaux de leur eau-mère et de les introduire aussi vite que possible dans les vases destinés à leur

analyse, j'ai obtenu des chiffres qui concordent avec la formule $C^3H^5Az.SO^2$:

	Calculé pour $C^3H^5Az.SO^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
C 0/0.....	41.95	41.92	"
H.....	3.49	4.04	"
Az.....	9.79	9.80	9.34
S.....	22.37	22.70	21.95

Il est possible qu'il existe au moins un autre composé d'addition de formule différente, mais je n'ai pu l'isoler dans un état suffisant de pureté.

II. — Si l'on met du zinc pur au contact de la pyridine saturée de gaz sulfureux, on voit, au bout de quelques jours, le métal se recouvrir d'un enduit blanc, épais, peu soluble dans l'eau. Cet enduit se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en dégageant SO^2 avec formation d'un dépôt de soufre. Sa composition est variable. Il contient du soufre, du zinc, de l'oxygène et de la pyridine et je n'ai pu le purifier.

Pour isoler cet enduit blanc du zinc métallique non attaqué, j'ai traité la masse par l'eau bouillante qui en dissout très peu. La matière blanche mise ensuite en suspension dans l'eau froide a été traitée par un courant prolongé d'acide sulfhydrique : on filtre, on abandonne le liquide dans le vide sec et il se dépose peu à peu une masse cristalline, gommeuse, jaunâtre. On reprend cette masse par un peu d'eau froide, on filtre pour enlever le soufre et on fait cristalliser de nouveau dans le vide. Finalement, on obtient des cristaux peu nets, à l'odeur de pyridine et qui semblent répondre à la formule d'un *trithionate de pyridine* $(C^3H^5Az)^2S^3O^6H^2$.

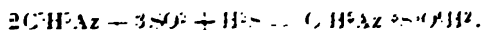
	Calculé pour $(C^3H^5Az)^2S^3O^6H^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
C 0/0.....	34.09	33.56	33.69
H.....	3.40	3.69	3.87
Az.....	7.95	"	"
S.....	27.27	27.57	27.34

III. — J'ai préparé facilement des combinaisons, bien définies très bien cristallisées, de pyridine avec les acides tri- et tétrathioniques en opérant comme il suit. Je sature 200 gr. de pyridine sèche par un courant de SO^2 sec en refroidissant le flacon ; puis, sitôt la saturation achevée, je fais passer à refus dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré sec. Le liquide, jaune clair après passage de SO^2 , devient alors jaune foncé et il se dépose un pe

de soufre à mesure que le gaz H^2S se dissout. Puis la masse pâlit, devient sirupense et finalement presque solide. Cette masse est reprise par de l'alcool absolu ou de l'alcool à 95° en chauffant au bain-marie jusqu'à ce qu'elle se dissolve. On filtre alors, et le liquide, pendant le refroidissement, se sépare en deux couches. Dans la couche supérieure se déposent de très belles lamelles blanches, déliquescentes au sujet desquelles M. Wyruboff a eu l'extrême obligeance de me communiquer les renseignements suivants : Ces lamelles appartiennent au système quadratique; $1 : 0.9501$; fucos : $p(001)$, $b^{1/2}(111)$; $pb^{1/2}(001.111) = 126^\circ.40$, uniaxe, négatif, assez biréfringent. La couche inférieure du liquide se prend en une masse cristalline. Il suffit de reprendre celle-ci par de l'alcool à 95° quatre ou cinq fois pour obtenir, après séparation chaque fois d'un peu de soufre, les mêmes lamelles blanches que celles fournies par la couche supérieure. Ces lamelles sont rapidement séchées dans du papier puis, finalement, dans le vide sec. Leur analyse répond à la formule $(\text{C}^3\text{H}^5\text{Az})^2\text{S}^4\text{O}^6\text{H}^2$:

	Calculé $\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}_2\text{S}^4\text{O}^6\text{H}^2$	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C 0.0.....	31.25	30.99	31.46	31.12
H.....	3.12	3.26	2.96	3.28
Az.....	7.29	7.21	"	"
S.....	33.33	33.73	33.34	33.57

L'équation qui donne naissance à ce corps semble être la suivante :



L'eau-mère alcoolique des cristaux dépose souvent, après plusieurs jours, de volumineux cristaux blancs de même formule que les précédents.

On arrive au même résultat en opérant comme ci-dessus, mais en mélangeant au préalable le produit avec son volume d'alcool absolu. Le liquide qui reste, après avoir agité avec gaz et téréb. et sulfhydrique est visqueux, mais se prend en une masse cristalline dans le vide sur de l'acide sulfurique. On trouve une magnifique masse de jaune qui, redissoute dans l'alcool, donne, après plusieurs cristallisations dans le vide, des cristaux blancs de même formule que ceux que je viens de décrire. L'analyse a donné les résultats suivants : C 31.09, H 3.28, Az 7.25, S 32.7.

Ce tétrathionate se prépare en dissolvant dans l'eau et l'alcool, à fond aux environs de 50°, pendant d'abord un liquide limpide,

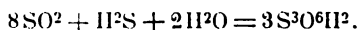
lequel jaunit promptement en se décomposant avec dégagement de SO^2 .

J'ai traité les cristaux par la quantité de potasse étendue et refroidie nécessaire pour mettre en liberté la pyridine et j'ai exposé la solution dans le vide sur l'acide sulfurique. Je n'ai obtenu à ces conditions que des cristaux de trithionate de potassium, et des traces de soufre, bien que j'aie toujours essayé d'éviter par un énergique refroidissement toute élévation de température au moment du contact du corps cristallisé avec la solution de potasse.

IV. — J'ai obtenu un trithionate de pyridine en mélangeant 100 gr. de pyridine avec 100 gr. d'eau, puis saturant comme d'habitude d'abord par SO^2 puis par H^2S . Il se produit, pendant le passage du second gaz, un volumineux précipité de soufre et le liquide devient visqueux. On le filtre et on l'expose dans le vide. Au bout d'une quinzaine d'heures, il se prend en masse cristalline. On traite alors celle-ci plusieurs fois par de l'eau tiède pour enlever complètement le soufre, on expose de nouveau dans le vide et on obtient finalement de magnifiques cristaux transparents, déliquescents, répondant à la formule $(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2\text{S}^3\text{O}^6\text{H}^2$ (1) :

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
C 0/0.....	33.66	33.55	34.03
H.....	3.55	3.58	3.57
Az.....	8.02	"	"
S.....	27.69	27.36	27.56

L'acide trithionique a pu prendre naissance conformément à l'équation :



Ce trithionate est soluble dans l'eau et l'alcool ; il fond vers 100° avec décomposition et dégagement de SO^2 .

Je continue ces recherches.

N° 124. — Fermentation chimique par la levure en milieu antiseptique ; par M. J. de REY-Pailhade.

La découverte d'Ed. Buchner explique l'expérience suivante que j'ai instituée en me guidant sur d'anciennes expériences per-

(1). Ce trithionate est clinorhombique ou triclinique. On voit deux cristaux moyennement écartés avec dispersion croisée très nette (Wyrouboff).

nelles (1) que diverses circonstances me firent abandonner pendant quelques années.

On prend de la levure de bière haute de brasserie, quand la fermentation d'une cuve vient de finir, on la presse rapidement et on l'additionne d'un peu de sirop de maltose contenant assez de fluorure de sodium pour faire une teneur de 1 à 1.20/0 du volume total de la bouillie. On mélange et on met dans un flacon à peu près plein et fermé par un bouchon portant un tube à robinet. On conserve dans un endroit frais en agitant de temps en temps. En examinant attentivement, on constate que les deux premiers jours la production d'acide carbonique est très faible, mais que dès le troisième jour, il y a un dégagement beaucoup plus considérable. Si on tient le flacon incliné, on voit distinctement à l'œil, de fines bulles de gaz monter à la surface.

En suivant d'une façon parallèle la marche de la dissolution des matières albuminoïdes dans le liquide, on constate qu'au commencement, la liqueur surnageante portée à l'ébullition ne se trouble que très légèrement, tandis que le troisième jour, on obtient un très fort coagulum blanc.

Tout d'abord, la levure encore vivante fermente peu ou pas du tout ; plus tard l'influence prolongée de l'antiseptique ayant détruit les affinités vitales, ses éléments se dissolvent et l'action chimique brutale s'accomplit en dégageant de l'acide carbonique et en produisant sans doute de l'alcool. C'est un point que je n'ai pas encore vérifié.

La bouillie jetée sur un filtre donne un filtratum limpide qui produit aussi un peu d'acide carbonique, mais on ne voit pas de bulles de gaz à l'œil. Mes dosages de ma communication du 22 janvier 1894, corroborent cette observation.

La levure séparée par le filtre, délayée dans une dissolution aqueuse de glucose ne présente aucun signe de fermentation : c'est une preuve de la mort de cet organisme. Le dégagement de gaz que l'on constate dans ce milieu antiseptique est bien un phénomène chimique accompli sans organisme vivant. Je me propose de perfectionner cette méthode qui, comparativement avec celle de

(1) Étude sur les propriétés chimiques de l'extrait de levure de bière : formation d'acide carbonique et absorption d'oxygène (*C. R.*, séance du 22 janvier 1894). — Rôle du philothion et de la laccase dans les graines en germination (*C. R.*, séance du 30 novembre 1895). — Sur de nouvelles propriétés chimiques de l'extrait alcoolique de levure de bière (*Bull. Soc. chim.*, 1889, p. 171, et 1897, p. 755).

Buchner, permettra d'étudier de plus près le mécanisme de la décomposition du sucre par la levure vivante.

Voici quelques faits nouveaux : la levure pressée et conservée pendant quelques jours, puis traitée par le fluorure de sodium pendant trois jours, ne produit pas de gaz même quand on y ajoute alors du sucre de canne.

L'observation suivante paraît importante : en broyant avec du soufre, la bouillie antiseptique du troisième jour, on voit s'arrêter presque instantanément le dégagement d'acide carbonique. Le soufre avec la levure donne de l'hydrogène sulfuré par sa combinaison avec le *philothion* ou *hydrogénase* que j'ai découvert en 1888.

On reconnaît ce fait en mettant dans deux éprouvettes à gaz renversées sur le mercure, dans l'une A, 20 cc. de bouillie simple et dans l'autre B, 20 cc. de bouillie broyée avec du soufre. Dans A la production du gaz se continue pendant 5 à 6 jours et atteint 20 cc. environ ; dans B au contraire le dégagement s'arrête dans peu de temps.

Le soufre décomposant le philothion, il est possible que le philothion et le ferment décomposant le sucre aient des rapports très étroits.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Formation de l'acide azotique dans les combustions :
II. Soufre ; III. Métaux ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 1130 ; 28.5.1900). — II. *Soufre*. — Ce corps a été brûlé dans l'oxygène à 8 0/0 d'azote sous différentes pressions et dans l'air atmosphérique.

α.-Pression de 25 atmosphères dans la bombe, en présence de 20 cc. d'eau. — Après combustion, on dirige les gaz provenant de la détente dans une solution de KOH que l'on réunit à l'eau intérieure. Pour un gramme environ de soufre brûlé, il se produit 1/1000 seulement d'ac. nitrique, quantité inférieure à celle produite avec le carbone amorphe. Le rapport entre O fixé sur le soufre et sur l'azote est de 1/400. 1/70 de l'azote initial est changé en AzO^3H . La quantité de AzH^3 formée est très faible.

β.-*Expérience effectuée à la pression atmosphérique dans un ballon de 4 litres plein d'oxygène.* — Le poids relatif de Az changé en AzO^3H pendant la combustion du soufre est 12 fois plus petit que précédemment. Le rapport entre O fixé sur S et sur Az atteint 1/5000. 1/800 de Az initial est changé en AzO^3H .

γ.-*Soufre placé dans une nacelle traversée par un courant d'air et chauffée.* — La dose de AzO^3H est 1/4 de celle obtenue dans l'oxygène. Le rapport O combiné à l'azote à O combiné au soufre est de 1/14000; l'azote combiné est égal à 1/200000 de l'azote initial. L'influence de l'électricité sur l'oxydation du soufre est évidente si on considère qu'il se forme toujours, dans la combustion du soufre au sein de l'oxygène, des doses notables de SO^3 et même un peu de S^2O^7 . Or, $SO^3 + O$ ne se combinent pas directement et sans intermédiaire, ni à froid, ni à chaud, bien que la réaction soit exothermique; cette combinaison a lieu, au contraire sous l'influence de l'effluve. Ni SO^3 , ni SO^3 ne s'unissent à O pour former directement S^2O^7 , corps endothermique. Mais, sous l'influence électrique (effluve ou courant), on obtient S^2O^7 .

III. *Métaux.* — Le fer, enflammé dans la bombe, n'a pas fourni d'ac. nitrique et seulement des traces d'ammoniaque. A la pression ordinaire, il ne s'est rien produit, non plus qu'avec le zinc. Les causes de la différence des réactions observées relativement à la formation des combinaisons de l'azote dans les combustions de C et de S d'une part et des métaux de l'autre peuvent s'expliquer en remarquant combien les conditions relatives à l'électricité développée sont différentes, suivant que l'on fait intervenir les corps combustibles, mauvais conducteurs à basse température (S et C) ou les corps bon conducteurs, même à froid (Fe, Zn). De plus, les produits de la combustion, gazeux dans le premier cas, forment, dans le second, des poudres impalpables disséminées à l'état de fumées susceptibles de décharger les gaz électrisés. G. ANDRÉ.

Sur un mode de décomposition de quelques perchlorures métalliques; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 130, p. 1551; 5.6.1900). — Au contact du noir animal, certains perchlorures en solution : $AuCl^3$, $PtCl^4$, Fe^3Cl^6 sont décomposés; au contraire, il n'a pas été observé de décomposition avec les chlorures suivants : $NiCl^2$, $CoCl^2$, $FeCl^2$, $MnCl^2$, $ZnCl^2$, $CuCl^2$, $MgCl^2$. G. ANDRÉ.

Sur la décomposition des chlorures métalliques; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 130, p. 1687; 11.6.1900). — L'auteur continue ses recherches relatives à l'action du noir animal sur des solu-

tions aqueuses étendues de chlorures métalliques. — HgCl^2 est stable en présence du noir. — CdCl^2 et Al^3Cl^6 se conduisent comme le précédent. — SnCl^4 est rapidement décomposé par le noir avec formation d'oxychlorure. — Fe^3Cl^6 , en solution étendue, est décomposé peu à peu. — Ceci s'explique si on admet que le noir agit comme un dialyseur et que la liqueur renferme à un moment donné un oxyde ou hydrate de fer *modifié*, dissous dans HCl . Le noir, en excès, retient peu à peu le composé oxygéné du fer et HCl passe à la filtration.

G. ANDRÉ.

Sur un peroxyde de lithium ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130 p. 1465 ; 28.5.1900). — L'auteur obtient un peroxyde de lithium hydraté en mélangeant de l'eau oxygénée avec une solution de lithine et ajoutant de l'alcool absolu. Il se forme ainsi un corps cristallisé : $\text{Li}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. Chaleur de dissolut. = $-4^{\text{cal}},50$. La constitution de ce composé, que l'on peut écrire de façon variées, est incertaine ; or, si on le soumet à l'action du vide sec il ne laisse, au bout de 42 jours, que le bioxyde anhydre $\text{Li}^2\text{O}^2 + 0,15\text{H}^2\text{O}$. Le corps primitif a donc perdu dans le vide à la fois H^2O^2 et H^2O . Chal. de dissolut. de $\text{Li}^2\text{O}^2 = +7^{\text{cal}},19$. On peut calculer ainsi que $\text{Li}^2\text{O} + \text{O} = \text{Li}^2\text{O}^2$ dégage $+3^{\text{cal}},64$ (étant donné que l'on connaît la chal. de dissolut. de $\text{Li}^2\text{O} = +26^{\text{cal}}$, la chaleur de formation de $\text{H}^2\text{O}^2 = -21^{\text{cal}},7$, la chaleur de neutralisation de deux dissolutions = $+6^{\text{cal}},53$) (1).

Les quatre métaux Li^2 , Ca , Sr , Ba forment une série de corps dont la chaleur de suroxydation est faible et augmente un peu avec le poids atomique (1), leurs bioxydes ne peuvent s'obtenir directement (sauf BaO^2 dans de certaines limites de temp.). Mais inversement, leur protoxyde est très stable : $\text{Li}^2 + \text{O} = +147$; $\text{Ca} + \text{O} = +145$; $\text{Sr} + \text{O}$ et $\text{Ba} + \text{O}$ probablement > 131.2 ; ces dernières valeurs tendant d'ailleurs à diminuer un peu à mesure que le poids atomique augmente. Il en résulte que la chaleur de formation totale du bioxyde à partir des éléments reste sensiblement constante. Ces propriétés paraissent à l'auteur caractéristiques des métaux alcalino-terreux avec lesquels Li présente tant d'analogies. Au contraire, le sodium s'écarte soit des métaux alcalino-terreux, soit du lithium, soit du potassium, pour se rapprocher du manganèse.

G. ANDRÉ.

Sur les dihydroxydates ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 155 ; 5.6.1900). — L'auteur transcrit la chaleur de neutralisation moyen-

(1) $\text{CaO} + \text{O} = +5.43$; $\text{SrO} + \text{O} = 10.871$; $\text{BaO} + \text{O} = +12.10$.

pour les différentes bases solubles, des deux fonctions de l'eau oxygénée. Les nombres ainsi obtenus sont faibles et compris entre ceux que donne le glycol et ceux que donnent les diphénols : l'analogie est surtout remarquable en ce qui concerne la pyrocatéchine dont les deux fonctions OH sont voisines. L'eau oxygénée se rapproche encore des phénols en général par sa faible chaleur de neutralisation par l'ammoniaque.

G. ANDRÉ.

Chaleur de dissolution de l'eau oxygénée. Valeur thermique de la fonction hydroxyle OH. Influence de l'hydrogène et du carbone; de FORCRAND (C. R., t. 130, p. 1620; 11.6.1900). — L'auteur détermine la chaleur de dissolution de l'eau oxygénée à divers états d'hydratation et enfin anhydre ($\text{H}^2\text{O}^2 + 0,3\text{H}^2\text{O}$). Construisant la courbe de ces chaleurs de dissolution, il trouve qu'il existe un hydrate défini dont la formule serait voisine de $\text{H}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$. En effet, quand on distille l'eau oxygénée sous la pression atmosphérique, on ne peut dépasser la richesse qui correspond à $\text{H}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$: par une simple diminution de pression, on peut décomposer cet hydrate et continuer la concentration.

La chaleur de dissolution de l'eau oxygénée liquide anhydre serait de $0\text{Cal},46$. On a donc :

$\text{H}^2\text{O}^2 \text{ liq.} + \text{Aq.} = \text{H}^2\text{O}^2 \text{ diss.}$	$= + \overset{\text{Cal}}{0,46}$
$\text{H}^2 \text{ gaz} + \text{O}^2 \text{ gaz} = \text{H}^2\text{O}^2 \text{ liq.}$	$= + 46,84$
$\text{H}^2\text{O} \text{ liq.} + \text{O} \text{ gaz} = \text{H}^2\text{O}^2 \text{ liq.}$	$= - 22,16$

La chaleur de fusion de H^2O^2 peut être approximativement évaluée à $-2\text{Cal},7$. Connaissant la réaction suivante :

$\text{Na}^2\text{O}^2 \text{ sol.} + 2 \text{HCl diss.}$	$= + \overset{\text{Cal}}{41,81}$
$2\text{NaOH diss.} + 2 \text{HCl diss.}$	$= + 27,40$
$\text{Na sol.} + \text{Aq.}$	$= + 42,40$

on obtient finalement :

$$\text{H}^2\text{O}^2 \text{ sol.} + \text{Na}^2 \text{ sol.} = \text{H}^2 \text{ gaz} + \text{Na}^2\text{O}^2 \text{ sol.} \dots\dots = 68\text{Cal},15$$

soit, pour chacun des deux OH de l'eau oxygénée solide, $+34\text{Cal},07$, nombre qui exprime la valeur thermique moyenne de la fonction hydroxyle OH solide.

Si on compare cette donnée à celles que fournissent l'eau et le glycol :

H-OH	$= + \overset{\text{Cal}}{31,19}$
$\frac{1}{2}(\text{CH}^2.\text{OH})^2 \text{ soit } -\text{CH}^2-\text{OH}$	$= 31,32$
$\frac{1}{2}(\text{OH})^2 \text{ soit } -\text{OH}$	$= 34,07$

et si on admet que chaque atome ou radical uni à OH apporte sa influence propre pour augmenter ou diminuer son acidité caractéristique $+34^{\text{Cal}},07$ et que l'influence des radicaux est la somme algébrique de celles des atomes qui les forment, on trouvera :

$$\begin{aligned} 31,19 - 34,07 &= -2^{\text{Cal}},88 \text{ influence négative de H;} \\ 31,32 - 31,19 &= +0^{\text{Cal}},13 \text{ influence positive de CH.} \end{aligned}$$

Donc :

$$\text{C} = +3^{\text{Cal}},01; \quad \text{CH}^2 = -2^{\text{Cal}},75; \quad \text{CH}^3 = -5^{\text{Cal}},63.$$

L'auteur ajoute que ces coefficients d'influence, positif ou négatif peuvent servir à établir une théorie de l'acidité. G. ANDRÉ.

Action de l'eau sur le sulfate mercurieux ; GOUY (*C. R.*, t. 43 p. 1399 ; 21.5.1900). — Le sulfate mercurieux jouant un rôle important dans les piles étalons, l'auteur a étudié l'action de l'eau sur ce sel. Si on lave 10 gr. de celui-ci avec 500 cc. d'eau vers 15-20° on trouve que, tant qu'il reste du sel neutre non décomposé, la solution contient sensiblement $0^{\text{gr}},4$ Hg et $0^{\text{gr}},16$ SO^3 par litre. Au 12° ou 13° lavage, l'hydrolyse est terminée ; après cela, le sulfate basique étant pur, l'eau ne contient plus que les minimales quantités de matière qui correspondent à sa faible solubilité. Donc, l'eau acidulée par SO^4H^2 à $0^{\text{gr}},08$ au litre n'altère pas le sel neutre, et dans la solution qui se forme alors, le surplus de l'acide est le mercure dissous dans le rapport $1/5$ qui caractérise Hg^2SO^4 .

Au-dessus de cette limite de $0^{\text{gr}},08$, l'eau acidulée reforme le sulfate neutre aux dépens du sel basique, si celui-ci existait. Le sulfate mercurieux basique est une poudre jaune vert, soluble dans 25000 parties d'eau froide. Sa formule est $\text{Hg}^2\text{O} \cdot \text{Hg}^2\text{SO}^4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. En présence de SO^4H^2 très étendu en excès, il blanchit et fournit le sulfate mercurieux ordinaire. Pour laver à froid le sulfate mercurieux, on emploiera SO^4H^2 à $1/10000$ qui ne peut décomposer le sel pur : si celui-ci jaunit, c'est qu'il contient du sulfate mercurique. — L'auteur recherche ensuite, au point de vue des éléments étalons, comment se comportent les solutions saturées de SO^4Zn et de SO^4Cd , employées au lieu d'eau pure, en présence du sulfate mercurieux. La liqueur reste neutre et la décomposition est beaucoup moindre qu'avec l'eau, mais la solubilité est plus grande : $0^{\text{gr}},8$ Hg par litre avec ZnSO^4 et $1^{\text{gr}},1$ avec CdSO^4 vers 20° ; on évite ainsi dans les éléments étalons la présence des sulfates basiques de Zn et de Cd, ceux-ci décomposant le sulfate mercurieux.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 125. — Sur l'action des iodures et de l'acide iodhydrique sur l'acide sulfureux; par M. J. VOLHARD.

La publication récente de M. A. Berg (1) sur ce sujet m'engage à remettre en mémoire que j'ai déjà étudié en 1887 (2) la décomposition de l'acide sulfureux par l'acide iodhydrique.

Mes recherches sur cette réaction bien surprenante avaient été occasionnées par les irrégularités qu'on rencontre en dosant l'iode par l'acide sulfureux, irrégularités que Bunsen, le fameux inventeur de cette méthode, avait déjà remarquées et qu'il attribuait à l'action oxydante de l'acide sulfurique, engendrant une réaction contraire à celle de sa formation.

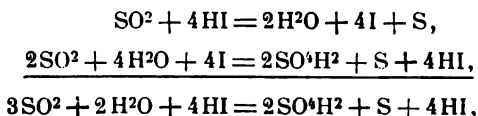
J'ai trouvé dès lors que l'acide iodhydrique occasionne la décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et soufre, sans prendre part par ses éléments à la formation de ces produits et que l'acide iodhydrique, après avoir effectué la décomposition de l'acide sulfureux, se retrouve sans aucune altération, de sorte qu'une quantité minime d'acide iodhydrique suffirait pour décomposer une quantité infinie d'acide sulfureux. J'ai montré que cette réaction se produit d'autant plus vite que les solutions sont plus concentrées. Mais contrairement à la supposition de Bunsen, qui avait cru pouvoir éviter les irrégularités de sa méthode par une grande dilution, j'ai constaté que la plus grande dilution ne la fait pas disparaître entièrement.

Quant à l'explication de cette « catalyse » je l'ai attribuée à la concurrence de deux réactions simultanées : l'acide sulfureux oxydant l'hydrogène de l'acide iodhydrique met en liberté le soufre et l'iode, d'autre part l'iode en décomposant l'eau réalise l'oxy-

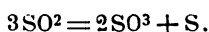
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 499.

(2) *Liebig's Annalen*, t. 242, p. 93.

dation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, régénérant même temps l'acide iodhydrique, puis le jeu de ces réactions commence de nouveau. Le résultat de ces deux réactions est la décomposition catalytique de l'acide sulfureux en acide sulfurique et soufre, suivant les équations (1)



or abstraction faite des éléments de l'eau :



Cette explication me paraît être plus vraisemblable que celle donnée par M. Berg qui présume la formation préalable et puis la dissociation d'une combinaison des acides iodhydrique et sulfurique analogue à la combinaison de cet acide avec l'iode de potassium $\text{KI}.\text{SO}^2$, dont la formation et la composition ont été démontrées par M. Péchard (2). Or ces deux substances se combinant en un composé soigneusement desséché, il ne semble ni prouvé, ni même vraisemblable qu'elles s'unissent en présence de l'eau ou même en solution bien diluée.

La couleur jaune d'un mélange des acides iodhydrique et sulfurique ne constitue pas une preuve d'une telle combinaison ; même couleur s'observe lorsqu'on introduit de l'iode dans une solution concentrée d'acide sulfureux ; elle ressemble à la couleur d'une solution de zinc dans l'acide sulfureux, dont on sait qu'elle contient l'acide hydrosulfureux de Schützenberger ; aussi le mélange jaune des acides iodhydrique et sulfureux, comme je l'ai indiqué, se comporte-t-il comme un liquide hydrosulfureux ; il réduit l'indigo à froid et instantanément.

Dans mon mémoire de 1887 j'ai signalé que l'acide sulfurique peut subir la même décomposition par sa propre action réductrice. Lorsqu'on se sert d'un sulfite alcalin pour préparer l'acide sulfurique au moyen de l'acide sulfurique, on voit le sel après quel temps se couvrir d'une croûte de soufre, qui dans ces circonstances ne peut prendre naissance que par la réduction d'une partie d'acide sulfureux par une autre partie du même acide. Encore, dans cette réaction, la coloration en jaune précède-t-elle la séparation du soufre.

(1) *Loc. cit.* p. 107.

(2) *Comptes rendus*, t. 130, p. 1188.

N° 126. — Sur la réduction de l'anhydride tungstique par le zinc : préparation du tungstène pur ; par M. Marcel DELÉPINE.

Des mesures calorimétriques faites par M. Hallopeau et moi (1) sur la chaleur d'oxydation du tungstène, il était facile de déduire une méthode de préparation de ce métal ; si sa chaleur d'oxydation est exacte, tout métal de chaleur d'oxydation plus grande pourra le chasser de ses oxydes de la même façon qu'il chasse de leurs oxydes les métaux de chaleur d'oxydation moindre. Une préparation commode du tungstène m'a paru utile à tenter, car si ce métal peut s'obtenir facilement pur en petite quantité, il n'en est plus de même lorsqu'on veut le préparer en grand. A part les expériences de M. Moissan (2) qui exigent beaucoup d'attention pour que la réduction de l'anhydride tungstique par le carbone au four électrique s'arrête rigoureusement à la phase où le métal s'est intégralement décarburé, il n'existe pas jusqu'ici de procédé qui permette de préparer de grandes quantités de tungstène pur. La réduction de WO_3 par l'aluminium par le procédé de M. Goldschmidt, même avec les modifications apportées par M. Stavenhagen donne le métal fondu, mais celui-ci est sujet à contenir de l'aluminium (3).

Dans la méthode que je propose, je réduis l'anhydride tungstique par le zinc, métal commun, ce qui ajoute à l'intérêt théorique un intérêt pratique nullement à dédaigner.

D'après les données thermochimiques, on a :



En fait, j'ai effectué cette réaction avec : 1° le zinc et l'anhydride tungstique purs ; 2° le zinc et le tungstate d'ammonium purs ; 3° le zinc commercial et le tungstate d'ammonium fait avec l'anhydride tungstique commercial ; enfin, 4° le zinc commercial et l'anhydride tungstique, tel qu'on l'extrait directement du wolfram par la méthode de Woehler.

Il suffit de chauffer le mélange de WO_3 avec 1,5 p. de zinc pulvérisé, au rouge, au feu de charbon de bois, de coke ou de gaz, jusqu'à ce que le zinc ne distille plus. Dans tous les cas, on obtient

(1) *Bull. Soc. chim.* 1899 (3., t. 21, p. 945.

(2) *Comptes rendus*, 1893, t. 123, p. 13.

(3) *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 1513.

une masse noire, très friable, constituée par du tungstène l'oxydée de zinc et un peu d'anhydride tungstique ou d'oxyde inférieur provenant d'une réaction incomplète. Voici comment il convient de la traiter. On enlève l'oxyde de zinc formé par de l'acide chlorhydrique ; on lave jusqu'à disparition de l'acidité, ce qui fournit un produit à 98,5 0/0 de W, soit 94 0/0 de métal et 6 0/0 de V environ. L'ébullition de la poudre noire obtenue, avec de la soude pendant quelques minutes, puis des lavages jusqu'à cessation de l'acidité enlèvent à peu près complètement les oxydes et, sous le soin qu'on a apporté à l'opération, fournissent un métal à 99,8-99,9-100 0/0. En tous cas, le métal, porté dans un courant d'hydrogène au rouge pendant une heure, atteint régulièrement un teneur de 99,8-99,9-100 0/0 ; on peut opérer cette réduction des hectos à la fois, ce qui est impossible avec l'anhydride tungstique comme point de départ.

Les résultats analytiques suivants indiquent le degré de pureté des produits formés dans les divers modes de préparation signalés. 100 parties contiennent en tungstène :

	Après lavages à l'HCl.	Après action de NaOH.		Après action de l'acide	
I.....	98.6	99.65	99.44	99.48	99.92 99.89
II.....	98.5	"			99.80 99.93
III.....	"	99.88	100.00		"
IV.....	98.63	"			99.98 99.90 100

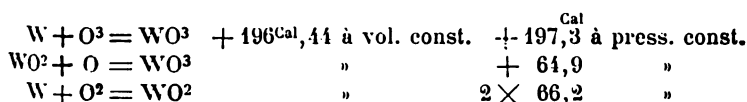
On voit que la pureté du zinc n'influe pas sur la qualité du produit, ce qui se conçoit, les impuretés du zinc étant ou volatiles ou solubles dans les alcalis. Il faut cependant noter que les produits II et III préparés avec des sels ammoniacaux peuvent retenir un millième d'azote éliminable par les alcalis fondus sous forme d'ammoniaque.

Le métal obtenu par ce procédé au zinc est une poudre grise dense, prenant l'éclat métallique par une compression énergique ou la trituration dans un mortier, brûlant à l'air avec une extrême facilité en se changeant totalement en anhydride tungstique jaune. Avec d'autres réactifs, il offre également une grande activité chimique qui n'est due qu'à son état de division. La plupart des analyses ci-dessus ont été effectuées en brûlant à l'air le métal placé dans un creuset chauffé : l'oxyde formé est entièrement soluble dans le carbonate de soude fondu ; j'ai retiré à 1,800° près par des dosages au nitrate mercurieux le poids de WO_3 existant après l'oxydation à l'air. La légère différence en moins peut être a-

buée aux pertes pendant les manipulations ; la simple oxydation à l'air constitue, en somme, un dosage rigoureux.

La densité prise sur les échantillons II et IV a été trouvée respectivement de 18,67 et 18,61, nombres fort voisins de ceux donnés par M. Hallopeau pour le tungstène cristallisé (1) et par M. Moissan pour le tungstène fondu. (*loc. cit.*)

Enfin, le métal divisé et pur que je possédais en grande quantité m'a permis de déterminer à nouveau et dans des conditions d'exactitude plus resserrées, la chaleur d'oxydation de W en WO_3 . En opérant sur environ deux grammes : j'ai trouvé pour 1 gr. : $1064^{cal},0$; $1074^{cal},5$ et $1067^{cal},2$ en moyenne $1067^{cal},6$, valeur presque identique à celle qui a été déterminée précédemment, mais qui est sûrement plus exacte. Je propose définitivement les nombres suivants :



Ces nombres si voisins de ceux du fer imposent une dernière question. Est-il véritablement nécessaire de chauffer à ces températures si élevées recommandées par les auteurs (Deville, Riche, Dumas) pour réduire l'anhydride tungstique par l'hydrogène ? Non. J'ai constaté que l'anhydride tungstique, chauffé dans une nacelle de porcelaine dans un tube de verre sur une grille à analyse, perd tout son oxygène en 1 ou 2 heures sous l'influence de l'hydrogène sec et cela à une température rouge bien inférieure à celle de déformation du verre ; la perte de poids se trouve égale à l'augmentation par l'oxydation.

En résumé, la réduction de l'anhydride tungstique, soit par l'hydrogène, soit par le zinc, permet d'obtenir facilement le tungstène pur, et cela en quantité aussi considérable qu'on le veut, par l'emploi du zinc et à des températures fort peu supérieures à celles où ce dernier métal distille. A part son état physique pulvérulent, le métal ainsi préparé possède la densité et la chaleur de combustion du tungstène cristallisé ou fondu ; il peut aussi par compression ou trituration prendre l'éclat brillant des métaux, de sorte que l'on est en droit d'affirmer qu'il s'agit bien là d'un état identique, l'état de division n'étant dû qu'au peu de fusibilité du métal.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 937 ; 1898.

N° 127. — Sur quelques éthers phosphoriques ;
 par **MM. J. CAVALIER** et **E. PROST.**

En poursuivant les recherches commencées par l'un de nous sur la stabilité des éthers phosphoriques(1), nous avons été amenés à préparer quelques dérivés nouveaux des alcools *propylique normal*, *isopropylique* et *isobutylique*.

Les différents éthers phosphoriques de ces trois alcools sont analogues à ceux des alcools méthylique et éthylique et se préparent de la même manière :

Pour les éthers neutres PO^4R^3 , on fait réagir quantités correspondantes de phosphate triargentique et d'iodure alcoolique, et chauffant légèrement au besoin pour amorcer la réaction. On reprend par l'éther, et le liquide éthéré est distillé d'abord au bain-marie puis dans le vide. La réaction est intégrale et le rendement pratique dépasse en général 80 0/0.

Les deux éthers acides s'obtiennent simultanément dans la réaction de l'anhydride phosphorique sur l'alcool anhydre ; la réaction est très vive, on la modère par addition d'éther. En reprenant par l'eau on a une solution qui renferme les trois acides $\text{PO}^4\text{R}^3\text{H}$, PO^4RH^2 et PO^4H^3 . On les sépare facilement en formant les sels de baryum neutres à la phtaléine et utilisant la grande différence de solubilité dans l'eau : PO^4HBa est insoluble $\text{PO}^4\text{R}^3\text{Ba}$ est en général moyennement soluble et moins soluble chaud qu'à froid ; au contraire $[\text{PO}^4\text{R}^2]^2\text{Ba}$ est plus soluble à chaud qu'à froid et sa solubilité est telle qu'il se purifie très mal par cristallisation ; il est préférable de le transformer en sel de plomb

ETHERS PROPYLIQUES.

Phosphate tripropylique $\text{PO}^4\cdot\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2)^3$. — Ce corps a été signalé par Wissinger(2) qui l'a trouvé dans les résidus de préparation du chlorure de propyle, et l'a décrit comme un liquide ne pouvant être distillé, même dans le vide, sans décomposition.

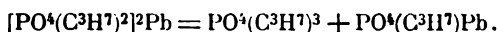
La préparation par le phosphate d'argent et l'iodure alcoolique se fait bien, et doit être amorcée en chauffant légèrement. Elle donne un liquide incolore, un peu soluble dans l'eau, distillant sans décomposition à 138° ($\text{P} = 47$ mm.), $133^\circ,5$ ($\text{P} = 22$ mm.).

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 18, p. 451.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1887 (2), p. 111.

Analyse. — Trouvé : C, 47.85 ; H, 9.06 ; P, 13.69 — calculé : C, 48.22 ; H, 9.47 ; P, 13.84.

Di-propylphosphate de plomb $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)_2]^2\text{Pb}$. — Petites aiguilles anhydres se déposant par refroidissement (Pb, trouvé : 36,01 et 36,95 ; calculé : 36.31). Ce corps fond à 145-147° et se décompose vers 210° d'après la réaction générale :



Mono-propylphosphate de baryum $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)\text{Ba} \cdot \frac{1}{2} 2\text{H}^2\text{O}$. — Signalé par Wissinger comme un sel anhydre à 100°.

L'évaporation de la dissolution à la température ambiante laisse des cristaux efflorescents d'un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ qui devient anhydre lorsqu'on l'abandonne dans l'air sec pendant plusieurs jours :

Analyse. — Trouvé : Ba, 43.33 ; P, 10.70 ; H^2O , 11.13 — calculé pour $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)\text{Ba} \cdot \frac{1}{2} 2\text{H}^2\text{O}$: Ba, 44.05 ; P, 9.97 ; H^2O , 11.57.

La solubilité est plus faible à chaud qu'à froid ; 100 gr. de dissolution renferment en sel anhydre : à 20°, 5, 8.08 ; à 60°, 6.98 ; à 85°, 3.87 0/0.

Le sel qui se précipite quand on chauffe la solution saturée à froid est hydraté.

ETHERS ISOPROPYLIQUES.

Phosphate tri-isopropylique $\text{PO}^4(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix})^3$. — L'action du phosphate d'argent sur l'iodure d'isopropyle est très énergique et s'amorce d'elle-même. Elle fournit un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 136° ($P = 68$ mm).

À la fin de la distillation la matière se décompose en partie et laisse un résidu noir acide qui renferme $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)_2\text{H}^2$.

Le phosphate tri-isopropylique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est difficilement saponifiable, même à chaud, par l'eau de baryte avec laquelle il ne se mélange pas. En le dissolvant dans un mélange d'eau et d'alcool, et maintenant à l'ébullition, il se fait une décomposition très lente ; en chauffant pendant 80 heures une telle solution renfermant $\frac{1}{3}$ molécule par litre, un quart seulement de l'éther se trouve décomposé et transformé presque exclusivement en acide di-isopropylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)_2\text{H}^2$.

Cet acide peut être séparé à l'état de sel de plomb.

Mono-isopropylphosphate de baryum $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)\text{Ba} \cdot \frac{1}{2} 2\text{H}^2\text{O}$. — Ecaillés nacrées renfermant $2\text{H}^2\text{O}$ comme le composé correspondant de l'alcool propylique normal.

: *Analyse*. — Trouvé : Ba, 44.03 ; P, 10.09 ; H²O, 11.36 — calculé pour PO⁴(C³H⁷)Ba + 2H²O : Ba, 44.05 ; P, 9.97 ; H²O, 11.57.

La solubilité est faible : 100 gr. de dissolution renferment en sel anhydre : à 16°, 3.52 ; à 50°, 3.16 ; à 85°, 1.70 0/0.

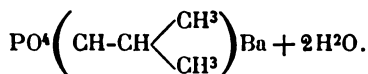
ETHERS ISOBUTYLIQUES.

Phosphate tri-isobutylique. — L'iodure d'isobutyle réagit vivement sur le phosphate tri-argentique, mais le produit brut obtenu ne peut être distillé sans décomposition même dans le vide.

L'action de P²O⁵ en excès sur l'alcool isobutylique fournit à la fois, comme pour les autres alcools, les deux éthers acides.

Di-isobutylphosphate de plomb. — Petits cristaux très solubles dans l'eau se précipitant par refroidissement, fusibles à 169-170°. La solution se décompose facilement par la chaleur.

Mono-isobutylphosphate de baryum



— Les cristaux qui se déposent en chauffant la solution saturée à froid sont efflorescents et renferment 2H²O (Eau trouvée sur deux échantillons différents, 12.40 et 9.88 ; calculé, 11.08). — *Analyse* de la matière anhydre séchée à 100° : Ba trouvé, 47.83 ; calculé, 47.40.

Solubilité. — 100 grammes de dissolution renferment en sel anhydre : à 24°, 5 ; 5.65 ; à 52°, 3.30 ; à 85°, 2.57 0/0.

Si l'on compare les composés précédents avec ceux des alcools méthylique et éthylique, on remarque que, tandis que les phosphates triméthylique et triéthylique sont miscibles à l'eau en toutes proportions, le phosphate tripropylique a une solubilité limitée et le tributylque est totalement insoluble.

Pour les cinq alcools les sels de plomb du diéther PO⁴R²H sont solubles dans l'eau et plus à chaud qu'à froid.

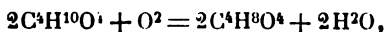
Les sels de baryum neutres à la phthaléine du mono-éther PO⁴RBa, sont tous solubles dans l'eau. Cette solubilité est constamment décroissante quand la température s'élève sauf pour le dérivé éthylique qui présente un maximum à 40°. Elle est assez faible ; elle varie à la température ambiante de 1.83 0/0 pour le composé méthylique à 8.08 0/0 pour le composé propylique normal.

Si l'on passe à l'alcool suivant, à l'alcool amylique, les solubilités changent brusquement. Les sels de plomb et aussi ceux de baryum des deux acides $\text{PO}^4(\text{C}^5\text{H}^{16})^3\text{H}$ et $\text{PO}^4(\text{C}^5\text{H}^{14})\text{H}^3$ sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau et l'on ne peut employer les mêmes procédés de séparation qu'avec les dérivés des alcools précédents.

N° 128. — Sur l'oxydation de l'érythrite par la bactérie du sorbose. Production de deux nouveaux sucres : le d-érythrulose et la d-érythrite ; par M. Gabriel BERTRAND.

En rapportant ici, d'une manière générale, la façon dont la bactérie du sorbose se comporte vis-à-vis des alcools plurivalents, j'ai signalé la possibilité, pour ce microbe, de se développer aux dépens de l'érythrite dissoute dans une décoction de levure. La bactérie se développe d'abord rapidement sur ce milieu particulier; elle reste ensuite à peu près stationnaire, de sorte que ces colonies ne deviennent jamais aussi volumineuses que sur les bouillons à base de sorbite, de mannite ou de glycérine : la bactérie du sorbose utilise l'énergie mise en liberté dans l'oxydation partielle de l'érythrite, mais elle assimile peu les produits qui résultent de cette oxydation.

Parmi ceux-ci, j'étudierai dans ce mémoire, un sucre réducteur nouveau, dérivant de l'érythrite par simple perte de H^2 ,



sucré auquel je donnerai dans la suite le nom d'*érythrulose*.

Pour l'obtenir on opère de la manière suivante. Une décoction de levure de bière, renfermant 5 gr. de matières solubles par litre, est additionnée de 4 0/0 d'érythrite (1), puis répartie, en couche de 2^{cm},5 d'épaisseur, dans de grands matras, choisis à large col. On ferme les matras avec des tampons d'ouate un peu lâches et des doubles capuchons de papier à filtres. On stérilise à +110°, on ensemence, puis on maintient les matras à la température de +28 à +29°. Trois semaines suffisent pour la transformation complète de l'érythrite.

On sépare alors le liquide des zooglyphes, on le sature exactement avec de l'eau de baryte, puis on l'évapore à consistance de sirop épais, par distillation dans le vide. Le sirop est repris peu à peu

(1) Je dois la plus grande partie de l'érythrite qui m'a servi à ces études à la générosité de M. de Luynes et de M. Hanriot, auxquels j'adresse ici tous mes remerciements.

par 1/2 litre d'alcool absolu auquel on ajoute ensuite deux volumes d'éther sec : il se fait un précipité brun et poisseux qu'on épuise par un second traitement à l'alcool et à l'éther et les solutions, réunies et filtrées, sont évaporées dans le vide, à une douce chaleur. On obtient de cette manière environ 85 à 90 gr. d'un sirop jaune paille, très riche en érythrulose.

Pour le purifier davantage, on utilise la propriété, très rare chez les sucres, que possède l'érythrulose de se combiner au bisulfite de sodium. Le sirop est mélangé avec son poids d'une solution saturée de bisulfite : il y a dégagement de chaleur et, si l'on opère un peu en grand, il est bon de n'introduire le réactif que par portions, en refroidissant chaque fois. Quand le mélange est opéré, on ajoute deux volumes d'alcool à 95 0/0; la combinaison bisulfitique se sépare sous forme d'un sirop épais; on la lave à l'alcool, par délayage et décantation, puis on la décompose par l'acide sulfurique en suivant les indications que j'ai données au sujet de la combinaison bisulfitique de la dioxyacétone.

Si l'on a bien opéré, le sirop d'érythrulose résultant de cette opération est à peine coloré. Il est abondamment soluble dans l'alcool absolu, même additionné d'éther, réduit rapidement à froid la liqueur de Fehling et, comme en l'a vu plus haut, se combine au bisulfite de sodium. Ce sont des propriétés qui rapprochent singulièrement l'érythrulose de son isomère inférieur, la dioxyacétone. Les suivantes permettent de le différencier.

L'érythrulose possède la multirotation. En solution aqueuse à 10 0/0, il présente aussitôt après la dissolution, un pouvoir rotatoire de quelques degrés à droite. Ce pouvoir rotatoire augmente ensuite peu à peu et, après une journée au moins à la température ordinaire, très rapidement si l'on chauffe, il se fixe autour de $+12^{\circ}$ (ce chiffre étant donné par rapport au poids de sirop desséché dans le vide).

L'érythrulose n'est pas fermentescible. On en a dissous 1/2 gr. dans 10 cc. d'une forte décoction de levure et, après avoir ajouté 0^{gr},25 de levure pressée, on a introduit le tout sous une petite cloche, sur la cuve à mercure. En même temps, on a préparé une cloche témoin, sans érythrulose. Après 3 jours, à la température de $+15$ à $+18^{\circ}$, la petite quantité de gaz carbonique que dégage toujours la levure vivante avait exactement le même volume dans les deux cloches. La levure avait d'ailleurs conservé son pouvoir fermentatif, car un peu de saccharose, introduit dans la cloche déterminait, déjà après une demi-heure, un dégagement de gaz abondant.

hrulose, dissous dans un peu d'eau, se combine à la drazine avec dégagement de chaleur ; il en est de même p.-bromophénylhydrazine et la benzylphénylhydrazine ; s plus qu'avec les autres sucres à fonction cétonique, les es, très solubles, n'ont pu être obtenues à l'état cristallisé. id, au contraire, en solution acétique étendue, il se préci- rapidement de magnifiques osazones en aiguilles jaune rendement est tel que 100 parties de sirop d'érythrulose au moins, avec la phénylhydrazine ordinaire, 200 parties e.

ényl'érythrulose ainsi obtenue est soluble dans le bouillant, très soluble dans l'acétone et l'alcool éthylique e cristallisée par refroidissement d'une solution dans : étendue d'eau, elle a donné à l'analyse les résultats sui- : rouvé : C, 64,72 ; H, 6,49 ; Az, 18,82 — calculé pour z⁴O² : C, 64,42 ; H, 6,04 ; Az, 18,79.

es résultats montrent que l'érythrulose est bien un sucre ile C⁴H⁸O⁴. — Quelle est maintenant la nature de sa fonc- uctrice ? Selon toutes vraisemblances, ce doit être une cétonique. Tous les alcools plurivalents attaquables par la du sorbose possèdent un oxhydrile secondaire dans une position (1) ; il serait bien étonnant que la bactérie ne as toujours son action sur cet oxhydrile caractéristique et, in alcool secondaire ne saurait donner qu'une cétone par n, on prévoit que ce doit être aussi le cas pour l'érythrite. tude plus avancée de l'érythrulose confirme cette suppo- out d'abord, l'érythrulose résiste à l'action oxydante du n présence de l'eau. Contrairement à ses deux isomères iques, récemment obtenus (2), il ne donne pas d'acide mono- correspondant en C⁴. Ensuite, et c'est la propriété la plus nte de ce sucre, l'érythrulose se transforme par hydro- i en un mélange de deux tétrites stéréoisomères : l'une, et identique à l'érythrite naturelle qu'on connaît ; l'autre, nent active, inconnue jusqu'ici, et permettant de définir pouvoir rotatoire, l'érythrulose, gauche ou droit, dont on i.

double transformation a été réalisée à l'aide de l'amalgame im, agissant en présence d'eau légèrement acidulée. On a

. cit.

WOHL, *Berichte*, 1900, t. 32, p. 3666. — O. RUFF, *ibid.*, 1900, t. 32,

pris cette dernière précaution pour éviter la formation de soude libre dans le liquide et l'action isomérisante que ce réactif aurait pu avoir sur l'érythrulose. Les résultats rapportés plus loin peuvent donc être rapportés en toute confiance au fait seul de l'hydrogénation.

50 gr. de sirop d'érythrulose, régénéré de sa combinaison avec le bisulfite de sodium, ont été dissous dans 200 cc. d'eau et additionnés, par fractions de 50 gr., de 25 fois leur poids d'amalgame de sodium à 2 1/2 0/0. Avant chaque addition d'amalgame on avait soin d'introduire dans le liquide la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la neutralisation de la soude qui allait prendre naissance, soit 5 cc. d'un mélange de :

Acide sulfurique pur.....	60 ^{gr}
Eau.....	85

La solution d'érythrulose était placée dans une capsule nageant à la surface d'un courant d'eau froide et l'on agitait d'une manière continue, en interrompant les additions d'amalgame dès que la température du liquide dépassait 30°.

En opérant ainsi, l'amalgame de sodium est rapidement détruit et la réduction de l'érythrulose n'exige pas plus d'une heure et demie à deux heures. L'hydrogène est d'ailleurs facilement absorbé et l'effervescence n'apparaît que vers la fin de l'opération.

Quand celle-ci est terminée, on décante le mercure, on neutralise exactement le liquide avec un peu de soude et l'on précipite le sulfate alcalin par 3 ou 4 volumes d'alcool. La liqueur, séparée à la trompe, est alors distillée dans le vide.

Il reste un sirop épais contenant un mélange de deux érythrites.

La première cristallise spontanément ou mieux encore par introduction d'une trace d'érythrite ordinaire. En remuant elle transforme peu à peu le sirop en une bouillie cristalline épaisse; on ajoute de l'alcool absolu et, après 24 heures de repos, on essore les cristaux à la trompe. Le rendement est égal au quart du poids de l'érythrulose.

Lavés à l'alcool et recristallisés, ces cristaux présentent tous les caractères de l'érythrite inactive naturelle. Ils ont une saveur nettement sucrée, fondent à la température de + 120°, bouillent et distillent dans le vide sans décomposition. Leur solution aqueuse est sans action sur la lumière polarisée et abandonne par évaporation de gros cristaux transparents, du système quadratique, facilement reconnaissables. Enfin, leur analyse élémentaire a donné

les chiffres suivants, trouvé : C, 39,29; H, 8,38 — calculé pour $C^4H^{10}O^4$: C, 39,34; H, 8,20.

La seconde érythrite, beaucoup plus soluble, ne peut être séparée qu'à l'état d'acétal. On agite les eaux-mères concentrées de l'érythrite inactive avec deux fois leur poids d'acide sulfurique à 5 0/0 et autant d'aldéhyde benzoïque. La combinaison s'effectue très rapidement et l'acétal se dépose à l'état cristallisé. On l'essore, on le lave à l'eau et à l'alcool; puis on le décompose en le chauffant dans un courant de vapeur, en présence d'acide sulfurique à 50 0/0 et d'aldéhyde benzoïque. Ce dernier est ajouté en quantité suffisante pour liquéfier à chaud tout l'acétal. Lorsqu'il ne distille plus d'aldéhyde, on refroidit le liquide restant dans le ballon; on le lave une ou deux fois avec de l'éther, pour enlever une trace d'acide benzoïque formé pendant les manipulations; enfin, on précipite l'acide sulfurique par la baryte et l'on évapore le liquide filtré(1).

La nouvelle érythrite reste sous forme d'un sirop incolore, se solidifiant bientôt en une masse radiée, d'aspect soyeux. Elle se dissout avec une extrême facilité dans l'alcool absolu bouillant et recristallise en fines aiguilles par le refroidissement. Son point de fusion est situé à 88-89°. En solution aqueuse elle présente un pouvoir rotatoire lévogyre. Ainsi, à 10 0/0, sous une épaisseur de 30 centimètres, elle a donné, à la température de + 7°, une déviation de — 1°,25, d'où :

$$[\alpha]_D = - 4^\circ 46' \text{ (soit } - 4^\circ 76').$$

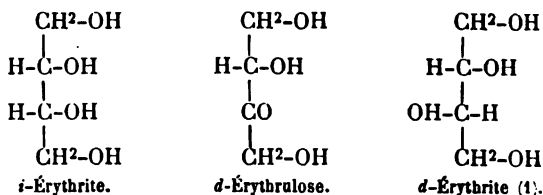
Par évaporation de sa solution aqueuse, la nouvelle érythrite cristallise en grands prismes allongés, ressemblant beaucoup à ceux de la mannite ordinaire, mais appartenant au système rhomboédrique (d'après la détermination de M. Wyruboff). Son analyse a donné, trouvé : C, 39,18; H, 8,30 — calculé : C, 39,34; H, 8,20.

Ces caractères sont ceux que M. Maquenne reconnaît à l'érythrite qu'il vient de préparer en partant du xylose ordinaire ou xylose gauche (2); la seule différence réside dans le pouvoir rotatoire, égal et de signe contraire. Comme l'érythrite de M. Maquenne ne peut appartenir qu'à la série gauche, son antipode optique, dérivé de l'érythrulose, est nécessairement l'érythrite de la série droite.

(1) Les eaux-mères de l'acétal contiennent encore une proportion importante de tétrite. On les distille à la vapeur, on sépare l'acide par la soude et l'alcool et, après concentration à consistance de sirop, on les traite avec la moitié de leur poids d'aldéhyde benzoïque. La nouvelle portion d'acétal obtenu est ajoutée à la première.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1900, t. 23, p. 587.

Les formules suivantes représentent alors les relations stéréochimiques qui unissent l'érythrulose à ses deux produits d'hydrogénation :



et l'on doit conclure que le sucre obtenu par l'action de la bactérie du sorbose sur l'érythrite est de l'érythrulose droit.

Ce passage de l'érythrite inactive à l'érythrite droite, à l'aide de la bactérie du sorbose, est absolument comparable à celui que j'ai rapporté antérieurement de la sorbite ordinaire à la *d*-idite (2). Il montre, une fois de plus, l'extrême précision du fonctionnement chimico-physiologique de certaines cellules et tous les avantages qu'on pourrait retirer en chimie de l'emploi judicieux des microbes.

N° 129. — Produits de condensation de l'anhydride dichlorophtalique avec la diéthylaniline; par M. E. C. SEVERIN.

En substituant à la diméthylaniline la diéthylaniline, on obtient par les mêmes procédés, une série de corps tout à fait comparables aux dérivés de la série méthylrique déjà étudiée (3).

Pourtant la préparation des corps de cette série à l'état de pureté est plus difficile à réaliser. La difficulté se fait surtout sentir quand on emploie de la diéthylaniline commerciale. En effet celle-ci contient beaucoup d'éthylaniline et d'aniline qui donnent des mélanges de corps très difficilement cristallisable. A cette cause d'insuccès s'ajoute aussi la différence qui existe entre les groupes méthyles et éthyles, au point de vue de la facilité de cristallisation.

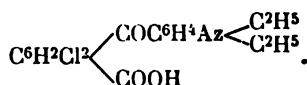
(1) Soit $1-\frac{2}{3}4$, d'après l'ingénieuse notation proposée par M. Maquenne (*L. sucres*, p. 14. Paris, 1900).

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19, p. 259; 1898. Ce travail, dont je n'ava malheureusement pas publié les détails, a trouvé une confirmation récente dans les belles recherches de MM. Lobry de Bruyn et van Ekenstein [Le *d*-sorbose et le *l*-sorbose (ψ -tagatose) et leur configuration (*Rec. des trav. ch. des P.-I* 1900, t. 19, p. 1)].

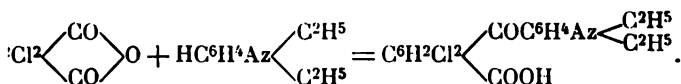
(3) E. C. SEVERIN, *Bull. Soc. chim.*, t. 73, p. 374 et suiv.

pour purifier la diéthylaniline, je l'ai chauffée avec de l'acide que cristallisable. L'éthylaniline et l'aniline donnent des sels acétylés facilement isolables par distillation, tandis que la diéthylaniline, base tertiaire, ne donne pas de dérivé acétylé. On voit donc ce qui passe entre 210 et 214°.

Acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré



Cet acide prend naissance comme son homologue inférieur par action de la diéthylaniline sur l'anhydride phtalique dichloré, en présence du chlorure d'aluminium.



La réaction se fait en présence du sulfure de carbone pour empêcher l'action destructrice du chlorure d'aluminium. La réaction marche comme dans le cas de l'acide diméthylé.

L'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré cristallise en paillettes brillantes. La cristallisation ne se fait qu'après quelques jours, les cristaux fondent à 185° (non corr.). L'analyse de ce corps donne : Substance, 0^{gr},2403; CO₂, 0^{gr},5194; 0^{gr},1021 — soit en centièmes, trouvé : C, 58.92; H, 4.75; 9.40 — calculé pour C¹⁸H¹¹O³Cl²Az : C, 59.02; H, 4.69; 9.21.

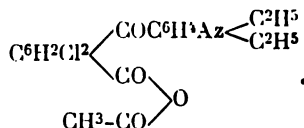
Dosage d'azote.

Substance.....	0 ^{gr} ,4121	
Volume d'azote.....	13 ^{cc} , 2	
Température.....	17°	} 1 ^{cc} = 1 ^m ,1745
Pression.....	758 ^{mm} , 3	

$\text{Az} = 15^{\text{mgr}}, 2685 = 0^{\text{gr}}, 0163$ ou pour cent 3.69 au lieu de 3.82).

ANHYDRIDE MIXTE.

Anhydride acétyldiéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré



se prépare de la même manière que l'anhydride de l'acide diméthylé.

thylé, on doit cependant chauffer un peu plus. Comme particularité à cet anhydride il y a à observer la coloration violette semblable à une solution concentrée de permanganate de potassium dans l'eau, que l'acide donne après une 1/2 heure de chauffe au bain-marie avec l'anhydride acétique. Cette coloration due à des produits de condensation disparaît par les alcalis ou au contact de l'alcool.

Au lieu de chauffer au bain-marie pendant 2 h. 1/2 on peut chauffer pendant 15 minutes à 120° au bain de sable. On laisse cristalliser pendant 24 heures on essore à la trompe, et on recristallise dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool éthylique. Paillettes blanches fondant à 130°. L'analyse de ce corps donne : Substance, 0^{gr},2311 ; CO², 0^{gr},4995 ; H²O, 0^{gr},0957 — soit en centièmes, trouvé : C, 58.84 ; H, 4.59 — calculé pour C²⁰H¹⁹O⁴.AzCl³ : C, 58.82 ; H, 4.65.

Dosage d'azote.

Substance.....	0 ^{gr} ,4348	} 1 ^{cc} = 1 ^{mgr} ,1661
Volume.....	12 ^{cc} ,6	
Température.....	21°	
Pression.....	761 ^{mm}	

(Azote 3.39 0/0 au lieu de 3.43 0/0).

L'éther méthylque C⁶H²Cl² < $\begin{matrix} \text{COC}^6\text{H}^4\text{Az} < \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \\ \text{CO-OCH}^3 \end{matrix}$. La préparation

est identique à celle de son homologue inférieur. Cristallise en aiguilles fines groupées en mamelons. Les cristaux renferment du benzène de cristallisation. Ils fondent à 152°. Avant de faire l'analyse de tous ces dérivés que l'on fait cristalliser dans le benzène, on doit les garder à l'état de poudre fine dans le vide sec jusqu'à ce que le corps ne diminue plus de poids. En général il faut 7 jours avant que tout le benzène soit parti. L'éther saponifié donne l'acide fondant à 185°.

L'éther méthylque est un corps très stable difficilement saponifiable par l'eau, très facilement par la soude caustique au bain-marie. L'analyse donne : Substance, 0^{gr},2446 ; CO², 0^{gr},5369 ; H²O, 0^{gr},1133 — soit en centièmes, trouvé : C, 59.85 ; H, 5.15 — calculé pour C¹⁹H¹⁹O³Cl².Az ; C, 60 ; H, 5.

L'éther éthylique C⁶H²Cl² < $\begin{matrix} \text{COC}^6\text{H}^4\text{Az} < \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$, comme l'éther

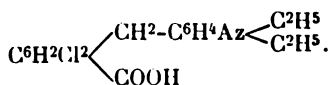
éthylique de l'acide diméthylé, se prépare par l'action de l'éthylate de sodium sur la quantité calculée d'anhydride mixte. Cristallise

mélange de benzène et d'alcool bouillant. Très peu soluble
ool, assez soluble dans le benzène. Les cristaux sont des
jaunes. Il contient de l'alcool de cristallisation et fond
l'analyse donne : Substance, 0^{gr},2395; CO², 0^{gr},5348;
1193 — soit en centièmes, trouvé : C, 60.83; H, 5.48 —
sur C²⁰H²¹O³Cl²Az : C, 60.91; H, 5.35.

Imé, les deux éthers de l'acide diéthylé se préparent plus
ent que ceux de l'acide diméthylé. Ils sont plus instables,
ent moins vite et renferment plus d'alcool de cristallisation
atres. Leur point de fusion est plus bas.

ACIDE RÉDUIT.

diéthylamidobenzylbenzoïque dichloré



acide se prépare comme son homologue inférieur, mais
rendement est encore moins bon à cause de l'insolubilité
non réduit dans l'acide chlorhydrique (1), nous avons
changer la manière d'opérer de la façon suivante :

sout l'acide non réduit dans l'acide acétique cristallisable
pour 100 gr. d'acide il faut 250 gr. d'acide acétique.
Après un volume égal d'acide chlorhydrique. Ensuite
jouter de l'eau, l'acide ne se précipite plus.

tion ainsi préparée est versée dans une marmite en fer
es de capacité. On ajoute un excès de zinc, et on continue
n pendant 24 heures, en ajoutant à peu près 2 kilogr.
de zinc et 4 kilogr. HCl. Vers la fin de l'opération on
l'excès d'acide chlorhydrique par la poudre de zinc. Le
it est dans ce cas de 40 0/0.

t sur de grandes quantités d'acide, on est obligé d'em-
s kilogr. de zinc et de HCl. Il se forme donc des quan-
sidérables de chlorures de zinc qui est très difficile à
et qui à l'état de concentration dissout une quantité
'acide réduit. En outre il faut employer une grande quan-
arbonate de soude pour neutraliser le résidu.

réduit est ainsi perdu dans la quantité considérable de

mbroove a préparé de son côté, par cette même méthode, l'acide
ïque tétrachloré.

chlorure de sodium et de carbonate de zinc. On a beaucoup de peine à l'isoler, et les opérations sont très difficiles à conduire.

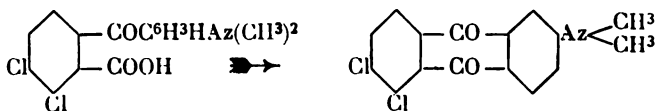
La meilleure manière d'opérer est de n'opérer que sur de petites quantités d'acide benzoylbenzoïque. Ainsi en réduisant des portions de 25 gr. l'opération est très facile à conduire et le rendement monte à 60 0/0.

L'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré est un corps blanc, très soluble dans tous les dissolvants organiques, même dans les acides acétique et tartrique par lesquels on doit le précipiter de son sel de soude. C'est pour cette raison qu'il faut neutraliser toutes les liqueurs qui restent après la précipitation et les évaporer à sec. Le sel de soude de l'acide se dépose en une huile brune (sur le sel tartrate ou acétate de soude), qui est plus soluble dans l'eau que l'acétate ou le tartrate de soude.

Il cristallise très difficilement dans l'alcool méthylique en aiguilles blanches fondant quand il est bien pur à 237°. L'analyse de ce corps donne : Substance, 0^{gr},2565; CO², 0^{gr},5823; H²O, 0^{gr},1204 — soit en centièmes, trouvé : C, 61.19; H, 5.23 — calculé pour C¹⁸H¹⁰O²AzCl² : C, 61.36; H, 5.39.

Préparation des anthraquinones dialcoylamidodichlorées (1).

On sait que l'acide benzoylbenzoïque se transforme en anthraquinone par condensation directe en présence de l'acide sulfurique concentré. MM. Haller et Guyot ont transformé ainsi les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques non chlorés en anthraquinones correspondantes. J'ai essayé au commencement de cette étude d'effectuer ainsi la condensation de mon acide :



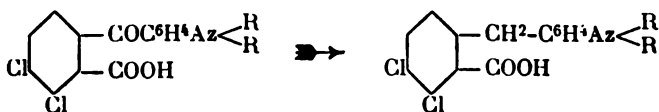
mais tous les essais dans ce sens ont été sans résultats. La condensation directe des acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques dichlorés est irréalisable.

Ce fait trouve son explication dans la règle de V. Meyer relativement à l'éthérification directe de certains acides. En effet une éthérification n'est autre chose qu'une condensation entre un acide et un alcool avec élimination d'eau. Or les deux groupements

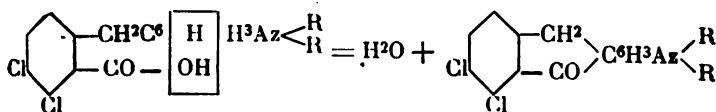
(1) E. C. SEVERIN, *Comptes rendus*, t. 130, p. 1405.

négatifs qui limitent en ortho le groupe carboxyl rendent l'éthérisation ainsi que toute autre condensation directe, difficilement réalisable.

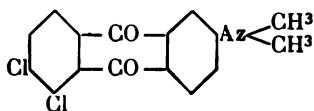
Pour tenter la condensation, il fallait changer le caractère négatif d'un des ortho-substituants. Ce que j'ai fait en réduisant le groupement $\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{R})^2$ en $\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{R})^2$.



La condensation dans ce cas se fait très facilement :

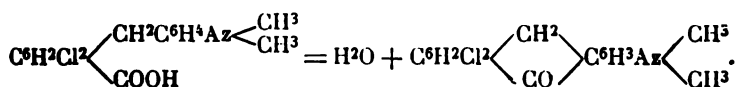


Diméthylamidoanthraquinone dichlorée

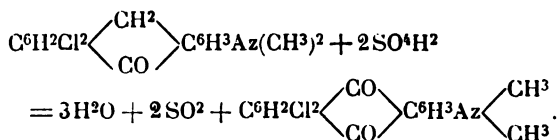


— Le mode opératoire qui a été tenté d'abord avec l'acide réduit a été celui qui avait servi à MM. Haller et Guyot pour opérer la condensation de l'acide benzylbenzoïque non chloré, en chauffant l'acide réduit avec de l'acide sulfurique concentré pendant quelques minutes. Il est converti ainsi en anthranol qu'on oxyde ensuite par le perchlorure de fer. Opérant de cette façon, je n'ai pas pu arriver à effectuer la condensation anthraquinonique de mon acide. Cela tient probablement à la présence des atomes de chlore dans la molécule.

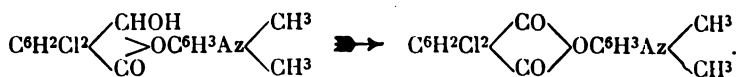
La méthode que j'ai employée pour préparer l'anthraquinone de l'acide benzylbenzoïque dichloré est la simple condensation par l'acide sulfurique concentré à 66°. Dans ces conditions, il se forme d'abord un *cétohydroanthracène* par élimination de l'oxhydroyle acide avec un atome d'hydrogène du groupement phényle :



Ensuite l'acide sulfurique agissant comme oxydant donne l'acide sulfureux et de l'anthraquinone :



L'opération est conduite de la façon suivante : On dissout 10 gr. d'acide diméthylamidobenzylbenzoïque dichloré dans 240 gr. SO^4H^2 à 66°. On chauffe de 2 h. 1/2 à 3 heures au bain-marie à 92°, l'acide se dissout d'abord dans l'acide sulfurique donnant une solution brune qui peu à peu passe au rouge violacé. Si après 2 heures de chauffe on laisse tomber quelques gouttes de cette dissolution dans l'eau, on voit se faire un léger trouble blanc qui peu à peu rougit et se dépose. Ce corps blanc est probablement l'anthranol qui finit son oxydation au contact de l'eau aérée.



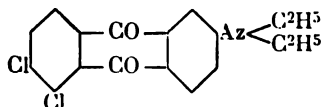
Après 3 heures de chauffe l'oxydation est complètement finie on n'a qu'à verser le tout dans un verre de bohème contenant de l'eau distillée; il se forme un précipité floconneux rouge que l'on fait cristalliser dans le benzène ou le toluène bouillant.

L'anthraquinone se présente en aiguilles fines groupées en mamelons, de couleur rouge bronzé si on le fait cristalliser dans l'acide acétique. Il se présente au contraire en paillettes rouges brillantes si on le fait cristalliser dans le benzène. La cristallisation dans l'acide acétique se fait plus vite et les cristaux sont plus gros.

Cette anthraquinone fond à 188°. Insoluble dans l'alcool, l'éther, elle est soluble dans l'acide acétique, le toluène et le benzène. L'analyse de ce corps donne : Substance, 0^{gr},2677; CO^2 , 0^{gr},5906; H^2O , 0^{gr},0837 — soit en centièmes, trouvé : C, 60.09; H, 3.55 — calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Cl}^2\text{Az}$: C, 60.00; H, 3.43.

Dosage d'azote.

Substance.....	0 ^{gr} ,1238	
Volume.....	16 ^{cc} ,5	
Température.....	22°	} 1 ^{cc} = 1 ^{mg} ,1546
Pression.....	758 ^{mm}	
(Az = 19 ^{mg} ,0509 ou pour cent 4.48 au lieu de 4.37).		

Diéthylamidoanthraquinone dichlorée

— Elle a été préparée de la même manière et dans les mêmes conditions que l'anthraquinone diméthylée. Elle a le même aspect que son homologue, mais la couleur est plus foncée. Les cristaux fondent à 175°. L'analyse donne : Substance, 0^{gr},2321; CO², 0^{gr},5275; H²O, 0^{gr},0918 — soit en centièmes, trouvé : C, 61.98; H, 4.31 — calculé pour C¹⁸H¹⁵O²Cl²Az : C, 62.07; H, 4.42.

En résumé, il semble que la présence des 2 atomes de chlore en 3.4 par rapport à un des carboxyles empêche la condensation des acides *dialcoylamido-benzoylbenzoïques* dichlorés, et ne peut s'effectuer qu'en opérant sur les acides *benzylés*, et dans des conditions autres que celles décrites par MM. Haller et Guyot.

(Travail fait au laboratoire de M. Haller, à la Sorbonne.)

N° 130. — Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique; par M. G. BLANC.

J'ai montré il y a quelques années (1) que, lorsque l'on traite l'anhydride camphorique par le chlorure d'aluminium au sein du chloroforme, on obtient l'acide isolauronolique C⁹H¹⁴O² avec un rendement d'environ 40 0/0. J'ai dit dans une récente note (2), pourquoi je n'avais pas, à ce moment, cherché à élucider la nature des produits qui se formaient en même temps. Deux ans après, en avril 1898, M. W. H. Perkin junior (3) fit voir que, en répétant cette réaction dans d'autres conditions qu'il n'a du reste pas indiquées, l'on obtenait outre l'acide isolauronolique, une lactone C⁹H¹⁴O² et un acide C¹¹H¹⁶O³. Dans une autre note parue peu après, M. Perkin trouve de plus que lorsqu'on laisse pendant quelque temps le chlorure d'aluminium en contact avec les produits de la réaction, on obtient deux nouveaux acides; l'un fusible à 76-77° répondant à la formule C⁹H¹⁶O³, et un autre acide liquide non saturé (4). De mon côté, après avoir déterminé la constitution de l'acide isolauronolique,

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 1191.

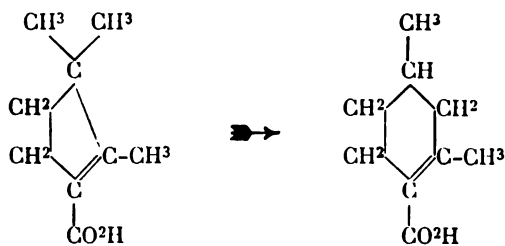
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 27; *Comptes rendus*, t. 129, p. 1019.

(3) *Proc. of the Chem. Soc.*, n° 193, p. 111.

(4) *Proc. of the Chem. Soc.*, n° 203, p. 23.

et dans l'ignorance complète, d'ailleurs, du travail de M. Perkin, j'ai continué ce que je regardais comme la suite naturelle de mon travail, c'est-à-dire l'étude des produits secondaires de l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. Ce travail qui a fait l'objet d'une récente communication (1), m'a valu une réclamation de priorité de la part de M. Perkin (2), et bien que je n'aie fait que poursuivre l'étude d'une réaction que j'ai découverte, je déclare abandonner ce sujet à M. Perkin. Du reste, cette étude ne présente plus, au point de vue de la constitution de l'acide camphorique qu'une importance secondaire.

J'ai, en effet, montré (*loc. cit.*) que les deux acides $C^9H^{16}O^3$, qui se formaient concurremment avec l'acide isolauronolique étaient certainement des produits de transposition de ce dernier acide et que leur constitution ne pouvait avoir qu'un rapport indirect avec celle de l'acide camphorique, M. Perkin a fait mieux (*loc. cit.*); il a prouvé l'identité de l'un de ces acides (l'acide fusible à 76-77°) avec l'acide hexahydroxylylique. Ce fait s'explique avec la plus grande facilité au moyen du mécanisme qui rend compte de la transformation de l'isolauroène en m.-xylène, du campholène, en pseudocumène, de l'acide β -campholénique en acide xylilacétique, etc. (3). En effet, sous l'influence isomérisante du chlorure d'aluminium, l'acide isolauronolique subit la transposition :



l'acide tétrahydroxylylique ainsi formé, subissant à nouveau l'action du chlorure d'aluminium qui, comme l'on sait, agit comme hydrogénant, est transformé partiellement en acide hexahydroxylylique en même temps que l'autre partie est résinifiée. On doit donc, dans les produits de l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique trouver de petites quantités de cet acide tétrahydro-

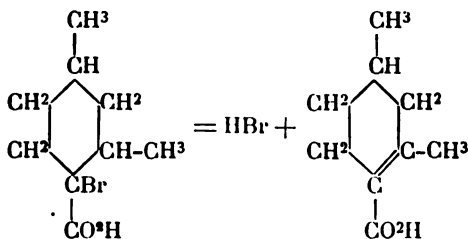
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 27.

(2) *Proc. of the Chem. Soc.*, n° 21, p. 18.

(3) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 462 et 765. — G. BLANC, *l. 19*, p. 705.

xylylique. Effectivement, j'ai constaté (1), que des produits acides devaient renfermer un acide $C^9H^{14}O^3$, autre que l'acide isolauronolique, mais je n'ai pu ni isoler cet acide ni rien tirer de ses produits d'oxydation.

J'ai également montré que l'acide fusible à $76-77^\circ$, traité par le brome, fournissait un acide bromé qui, traité lui-même par la potasse, donnait un acide non saturé $C^9H^{14}O^3$, différent de l'acide isolauronolique et f. à $108-110^\circ$. M. Perkin, qui a reproduit cette réaction a fait voir que cet acide était l'acide tétrahydroxylylique. Rien n'est plus naturel :



Quand à l'acide $C^9H^{16}O^3$, saturé, huileux, c'est vraisemblablement un mélange d'acide hexahydroxylylique avec son isomère *cis-trans*.

De nouveaux faits sont, je crois nécessaires pour discuter la constitution de la lactone $C^9H^{14}O^3$, à laquelle M. Perkin a donné le nom de ψ -campholactone (2).

Je n'ai pu, dans aucune expérience isoler l'acide f. à 255° , répondant à la formule $C^{11}H^{16}O^3$, que M. Perkin (3) a annoncé devoir se former dans l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique.

En résumé, la présence de l'acide hexahydroxylylique parmi les produits de la préparation de l'acide isolauronolique par la méthode au chlorure d'aluminium s'explique aisément. C'est une nouvelle preuve de l'exactitude de la formule de constitution que j'ai démontrée pour ce dernier acide.

N° 131. — Sur les acides campholytique et isolauronolique; par M. G. BLANC.

Lorsque, par des procédés convenables, on enlève à la molécule de l'acide camphorique les éléments de l'acide formique $H.CO^3OH$,

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 29.

(2) *Proc. of the Chem. Soc.*, n° 20, p. 23.

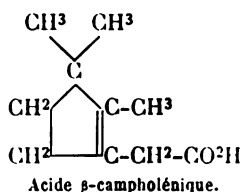
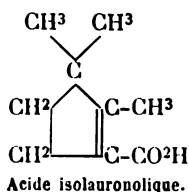
(3) *Ibid.*, n° 193, p. 111.

ces éléments étant empruntés au carboxyle faible (β), on suivant les cas deux acides incomplets $C^8H^{13}CO^2H$ nettement différents. Ainsi, par exemple, si l'on opère en présence des forts (action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride campholique ou action de l'acide sulfurique concentré sur ce même anhydride sur l'acide camphorique lui-même), on obtient un acide solide 132° c'est l'acide isolauronolique (1).

Si, au contraire, on évite la présence des acides forts (acide nitreux sur l'acide dihydroaminocampholytique produit de l'acide β -camphoramique) on obtient un acide liquide, *campholytique*. Enfin, l'électrolyse du camphorate de méthyle de sodium (β) donne un mélange des deux acides. L'action des acides forts (par exemple l'acide sulfurique à 25 0/0) transforme quantitativement l'acide campholytique en acide isolauronolique.

Quelle est la nature de l'isomérisie de ces deux acides? MM. Merker (2) et Noyes (3) qui ont été les premiers engagés dans la question ont pensé, sans d'ailleurs en donner aucune preuve, que ces deux acides pouvaient être simplement stéréoisomères, l'isolauronolique étant l'isomère *cis*, et l'acide campholytique l'isomère *cis-trans*. Les choses en étaient restées là, quand, ayant déterminé la constitution de l'acide isolauronolique, j'ai amené indirectement à m'occuper de l'acide campholytique.

Si l'on considère les acides β -campholénique et isolauronolique on est immédiatement frappé de leur profonde analogie (4). Tous deux optiquement inactifs, et la similitude de leurs produits d'oxydation montre clairement que ce sont là deux homologues directs.



Bien que tous mes efforts aient jusqu'à présent été incapables

(1) Dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide campholique c'est l'acide sulfocampholytique (sulfisolauronolique) que l'on obtient. La vapeur d'eau surchauffée dédouble ensuite cet acide en acide campholique et acide isolauronolique.

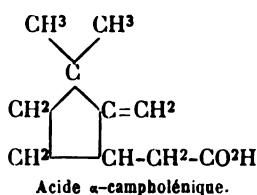
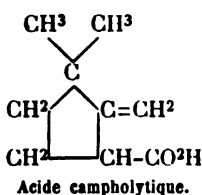
(2) *Chem. Soc.*, 1893, t. 63, p. 495; 1895, t. 67, p. 347.

(3) *Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 423.

(4) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 568.

démontrer cette relation d'une manière irréfutable, je ne la considère pas moins, sinon comme absolument certaine du moins comme extrêmement vraisemblable (1).

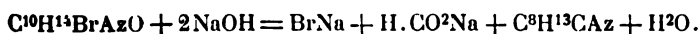
Or, si l'on se rappelle que l'acide α -campholénique est transformé en acide β -campholénique sous l'action des acides forts (2), tout comme l'acide campholytique est changé par les mêmes agents en acide isolauronolique, on sera tout naturellement porté à conclure qu'il existe la même relation entre l'acide campholytique et l'acide α -campholénique qu'entre l'acide isolauronolique et l'acide β -campholénique.



Cette supposition parut obtenir la plus complète confirmation à la suite des expériences suivantes.

M. Forster (3) a montré que, lorsqu'on traite la camphoroxime par l'hypobromite de soude, il se forme un composé $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{BrAzO}^*$ qui, traité lui-même par l'acide sulfurique concentré, est converti, en perdant une molécule d'eau dans le corps $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{BrAzO}$.

Ce dernier, chauffé avec de la soude aqueuse, donne un nitrile $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CAz}$.



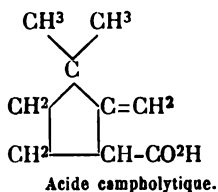
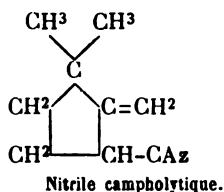
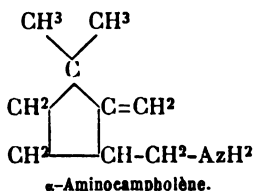
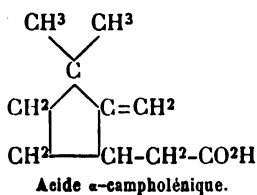
Comme ce nitrile, qui est différent du nitrile isolauronolique, est transformé par la potasse alcoolique en une amide $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{COAzH}^*$ également différente de l'amide isolauronolique; comme d'autre part cette amide se change en amide isolauronolique quand on la traite par l'acide chlorhydrique bouillant, M. Forster en avait conclu avec beaucoup de vraisemblance, d'ailleurs, que son amide et son nitrile constituaient respectivement l'amide et le nitrile campholytique. Or, j'ai préparé le nitrile de M. Forster et je l'ai réduit par

(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 350; t. 23, p. 107. — E. BLAISE et G. BLANC, *ibid.*, t. 21, p. 978.

(2) Cette transformation est réalisée, bien entendu, par l'intermédiaire des amides ou des nitriles, sans quoi il y aurait naturellement formation de campholénolactone.

(3) *Chem. Soc.*, t. 75, p. 1141.

le sodium et l'alcool bouillant. J'ai obtenu dans ces conditions une base $C^8H^{13}CH^2AzH^2$, non saturée, identique avec l' α -amino campholène de Blaise et Blanc (1).



La relation que j'avais en vue d'établir paraissait donc clairement prouvée; cependant je ne publiai rien alors parce que je n'étais pas absolument certain que le nitrile de M. Forster fût vraiment le nitrile campholytique. J'avais simplement fait part de mes suppositions dans une communication particulière à M. W. A. Noyes (2), quand parut un travail de M. J. Walker (3) qui jette sur la question un jour tout nouveau.

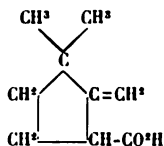
M. Walker a montré :

- 1° Que l'acide campholytique est inactif;
- 2° Que le dibromure de l'acide campholytique ainsi que son hydrobromure se transforment par l'action des alcalis en un bromure $C^8H^{13}Br$ (peut-être le bromo-isolauroène) et en isolauroène respectivement;

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 373.

(2) *Am. chem. Journ.*, t. 23, p. 134; *D. ch. G.*, t. 33, p. 57.

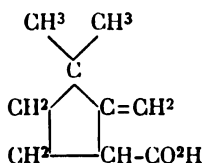
(3) M. J. Walker (*Chem. Soc.*, t. 77, p. 374) appelle, dans son mémoire, la formule



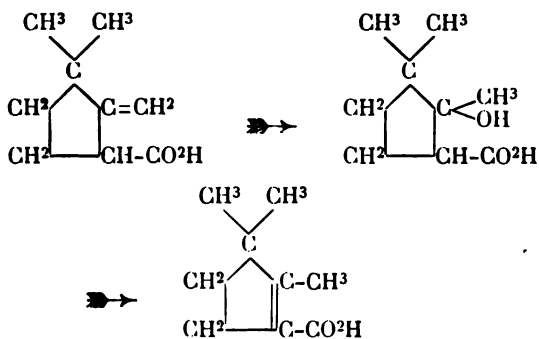
« formule de Blanc ». Je me permettrai de faire remarquer que *je n'ai jamais proposé cette formule*, comme je l'ai dit plus haut, j'en n'ai simplement fait l'objet d'une communication particulière à M. W. A. Noyes, à une époque où elle me paraissait des plus vraisemblables. Cela ne constitue pas, que je sache,

3° Que l'hydrobromure de l'acide isolauronolique se transforme sous l'influence de l'acide bromhydrique en l'hydrobromure de l'acide campholytique, susceptible, par l'action des alcalis de donner le sel correspondant de l'acide campholytique.

Or, si on considère la formule :



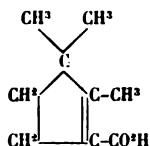
on voit aisément qu'elle explique convenablement la transformation de l'acide campholytique en acide isolauronolique par l'action de l'acide sulfurique à 25 0/0.



Par contre, il n'est pas possible de se rendre compte :

1° De l'inactivité optique de l'acide campholytique;

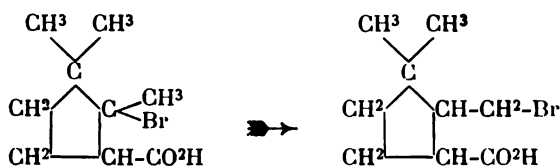
un document officiel. J'ajouterai que, si j'avais eu des preuves irréfutables de l'exactitude de cette formule, je me serais empressé de les publier. Je ferai également remarquer que le schéma :



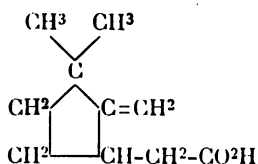
qui représente l'acide isolauronolique ne dérive pas, comme le dit M. Walker, de la formule de M. Bouveault. Je rappelle que j'ai établi cette formule de constitution indépendamment de toute idée préconçue et au moyen de mes seules expériences, et que de plus j'en ai déduit pour l'acide camphorique, quelques mois après la publication de M. Bouveault, la même formule que cet auteur.

2° De la transformation du dibromure de cet acide ainsi son hydrobromure respectivement sous l'influence des alc bromure $C^8H^{13}Br$ et en isolauronolène C^8H^{14} . En effet, un acide sédant la formule (I) devrait donner respectivement une bromone et une lactone.

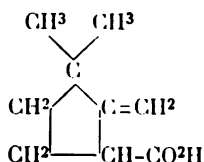
Enfin, on ne conçoit pas comment, sous l'influence de bromhydrique, la migration suivante pourrait se produire



D'après cela, il semble démontré que les acides camphre et isolauronolique doivent être vraisemblablement stéréoisomères véritable façon de trancher le débat serait de montrer que campholytique fournit par l'oxydation au moyen du permanganate de potassium en liqueur alcaline le même produit que l'acide lauronolique, c'est-à-dire l'acide isolauronolique $C^8H^{12}O^3$, et j'espère que M. Walker ne tardera pas à nous apporter cette preuve. D'un autre côté, il apparaît clairement que l'acide $C^9H^{13}CO^2$ correspondant au nitrile de M. Forster est bien réellement l'homologue inférieur de l'acide α -campholénique. Si l'on admet pour ce acide la formule



son homologue inférieur sera



Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, ce schéma qui représentant un acide β - γ non saturé explique la transformation de l'acide de M. Forster en acide isolauronolique et non pas

actone. De plus, la réduction du nitrile $C^8H^{18}CAz$ conduit à une base *non saturée*, l' α -aminocampholène, fait conforme à la théorie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Réduction du nitrile $C^8H^{13}CAz$. — Cette réduction s'opère exactement comme celle du nitrile isolauronique et du nitrile camphocéenique (1). Le rendement en base $C^8H^{13}CH^2.AzH^2$ atteint environ 50 0/0 de la théorie. Cette base a donné à l'analyse les résultats suivants, trouvé : C, 78,2 — 78,3; H, 12,23 — 12,26 — calculé par $C^8H^{13}CH^2AzH$: C, 77,70; H, 12,23.

Elle bout à 185-186° comme l' α -aminocampholène. — Son urée, fondant à 118-120 ainsi que son oxamide fondant à 131-132°, l'identifient complètement avec cette dernière base.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

N° 132. — Sur la diphénylcarbazine, réactif très sensible de quelques composés métalliques : cuivre, mercure, fer au maximum, acide chromique; par M. P. CAZENEUVE.

Dans un mémoire spécial sur la diphénylcarbazine symétrique, j'ai signalé la transformation de ce corps au contact des sels de cuivre et de mercure en diphénylcarbazonc cuivreux et mercurieux (2).

Cette diphénylcarbazonc cuivreux présente une coloration violette extrêmement intense; le composé mercurieux offre une teinte bleue d'une puissance colorante également très intense et différente de la précédente.

La formation de ces dérivés colorés permet de déceler des traces de cuivre et de mercure en opérant dans des solutions neutres ou tout au moins très faiblement acides.

D'autre part, certains sels oxydants exercent également une action sur la diphénylcarbazine, tels que les persels de fer et les bichromates. Cette action propre est facile toutefois à distinguer de celle exercée par les composés cupriques ou mercuriels, et peut même servir de réactif très sensible pour ces composés métalliques.

Les sels d'argent, les sels d'or, les sels de zinc, ces derniers en solution concentrée, ont également une action sur la carbazine qui peut prendre une teinte légèrement rose. Mais cette action est tellement éloignée comme intensité et sensibilité de celle que je signale haut, qu'aucune confusion n'est possible.

(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 107. — E. BLAISE et G. BLANC, *id.*, t. 23, p. 164.

(2) Voir *Bull. Soc. chim.*, 5 juillet 1900.

I. *Composés cuivriques.* — Les conditions pour opérer sont très simples. Elles comportent toutefois quelques recommandations.

Il faut employer de la diphénylcarbazine pure et blanche. Très souvent les alcools du commerce renferment des traces de métaux, cuivre et zinc, qui suffisent pour colorer la diphénylcarbazine, très difficile alors à purifier par cristallisations successives. Il est nécessaire pour avoir un produit totalement blanc de faire cristalliser cette substance dans l'acide acétique cristallisable ou bien l'acétone.

On obtient une combinaison moléculaire acétique ou acétonique de la carbazine qui perd ces composés vers 60°. Une dessiccation laisse le corps blanc qu'on peut utiliser.

Les solutions, dans lesquelles on veut déceler le cuivre, doivent être neutralisées, jusqu'à faible acidité, avec un peu de soude.

Si la solution de sels de cuivre est au 1/1000° ou plus riche, il suffit d'ajouter au liquide quelques gouttes d'une solution alcoolique récente de diphénylcarbazine à 1 0/0 pour développer instantanément une coloration violette extrêmement intense. La couleur passe par agitation dans le chloroforme le sulfure de carbone ou la benzine.

Lorsque la solution cuprique est au 1/10000° ou plus étendue, je conseille d'opérer de la façon suivante : on fait une dissolution à froid dans la benzine de diphénylcarbazine, laquelle y est d'ailleurs peu soluble. Mais cette solution benzénique, faiblement chargée de carbazine, se prête très bien aux réactions de sensibilité.

Environ 5 cc. de cette solution benzénique sont agités avec 10 cc environ de la solution neutralisée dans laquelle on recherche le cuivre.

L'émulsion prend *très rapidement* la teinte violette caractéristique rappelant la coloration violette des liquides iodés agités avec la benzine ou le chloroforme.

La benzine surnage avec une belle teinte violette.

Les solutions cuivriques au 1/100000°, qui ne donnent avec ferrocyanure de potassium aucune réaction, donnent nettement coloration violette avec mon réactif. Un dixième de milligramme dans 10 cc. d'eau est donc remarquablement accusé si le liquide est neutre.

Pour achever de caractériser le cuivre on ajoute dans le tout une trace d'acide acétique cristallisable. La coloration persiste. Il faut acidifier assez fortement pour enlever à la benzine sa coloration lorsque la solution cuivrique est au 10.000.

Une addition de ferrocyanure de potassium au liquide n'altère pas non plus, malgré une longue agitation, la teinte de la benzine.

La réaction produite par les persels de fer ne résiste pas à l'acide acétique et au ferrocyanure, ce qui est un caractère absolument distinctif.

D'ailleurs, la teinte donnée par les persels de fer est fleur de pêcher et non pas franchement violette. Avec un peu d'attention la confusion est impossible.

La recherche du cuivre en toxicologie ou en hygiène peut tirer un réel profit de ce réactif si caractéristique et si sensible. Je l'ai utilisé récemment à la suite d'essais de traitement contre le mildiou de la vigne, pour apprécier le cuivre resté soluble sur la feuille.

Quant au cuivre insoluble fixé sur le parenchyme à l'état d'oxyde, comme dans l'application de la bouillie bordelaise, il est remarquablement mis en évidence par macération de ces feuilles dans une solution hydralcoolique de diphénylcarbazine. (On sature de ce corps de l'alcool à 40° centésimaux.)

Des taches violet foncé se dessinent sur les points même où adhère l'oxyde de cuivre ou composé cuprique insoluble.

La recherche du cuivre dans les denrées alimentaires peut également bénéficier de l'emploi de ce réactif si sensible.

II. *Composés mercuriels.* — La recherche du mercure avec la diphénylcarbazine s'effectue comme pour le cuivre. Les solutions neutralisées de sels mercuriques ou mercurieux développent instantanément une coloration bleue pensée par addition d'une solution à 10/0 de diphénylcarbazine. Cette couleur bleue passe dans la benzine, le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Cette teinte ne peut être confondue avec celle donnée par le cuivre et par n'importe quel composé métallique.

Les solutions au 1/10000° et au 1/100000° se reconnaissent par agitation de 10 cc. dans un tube avec 5 cc. environ d'une solution saturée à froid de diphénylcarbazine dans la benzine. La teinte est constamment bleue pensée.

À côté la nuance caractéristique, les composés mercuriels présentent encore la particularité, pour les solutions d'une richesse de 1/10000°, de présenter une certaine stabilité à l'action de l'acide azotique. 10 cc. de solution correspondant à cette richesse, c'est-à-dire renfermant 1 milligr. d'acétate mercurique par exemple, agité avec 5 cc. de benzine à la carbazine, donne donc la coloration bleue assez intense. Une goutte d'acide azotique concentré ajoutée au mélange ne détruit pas la coloration; il faut un excès d'acide azotique. La couleur donnée par le cuivre disparaît dans ces conditions.

III. *Composés ferriques.* — Les sels ferriques en solution au $1/1000^e$, $1/10000^e$, $1/100000^e$ donnent avec la benzine chargée de diphénylcarbazine, en opérant dans les conditions décrites plus haut, une coloration rouge, fleur de pêcher, différente comme teinte de celle donnée par les sels de cuivre. L'émulsion pendant l'agitation, aussi bien que la benzine après repos, présentent donc une nuance différente.

L'addition d'une goutte d'acide acétique cristallisable ou bien d'une solution de ferrocyanure à 1 0/0 décolore la benzine presque totalement, qui conserve une teinte feuille morte. Cette observation est vraie en opérant sur 10 cc. de la solution neutre ou $1/10000^e$. Elle est distinctive des sels de cuivre dans les mêmes conditions.

Cette réaction sur les persels de fer n'est intéressante que pour la recherche de faibles quantités de sels de fer. Mes essais ont été pratiqués avec les solutions faites avec du perchlorure de fer sublimé.

La solution au $1/100000^e$ qui ne donne rien avec le ferrocyanure donne encore une coloration légère avec la diphénylcarbazine, mais la réaction est moins sensible que pour les sels de cuivre et de mercure.

IV. *Chromates.* — La recherche de l'acide chromique repose sur un ensemble de réactions classiques que je n'ai pas à rappeler, dont quelques-unes, telle que la décomposition de l'iode de potassium, sont communes avec d'autres corps. La formation de l'acide perchromique bleu, au contact de l'eau oxygénée, est une réaction assez sensible qui permet de déceler l'acide chromique dans une solution même au $1/10000^e$. Une solution au $1/100000^e$ ne donne plus la réaction.

La diphénylcarbazine est un réactif d'une sensibilité beaucoup plus grande. Elle donne une réaction violette éclatante se produisant dans des conditions particulières qui ne permettent aucune confusion avec tel autre métal.

La solution de chromate, fortement acidifiée par l'acide acétique et mieux par l'acide chlorhydrique, est additionnée de diphénylcarbazine en poudre. Une magnifique teinte violette se développe par l'agitation. Point important, l'agitation avec la benzine ne l'enlève pas à la solution aqueuse. 10 cc. d'une solution de bichromate au millionième ($1/1000000^e$) la donne encore. Une solution au dix-millionième ($1/10000000^e$), c'est-à-dire une solution renfermant par litre 0,0001 de bichromate de potasse, ne donne rien d'apparent, si on fait la réaction sur 10 cc. dans un tube à essai. Mais en opérant

ins un flacon sur 500 cc., où l'épaisseur du liquide est plus grande, la teinte violette s'accuse nettement.

Ainsi donc 500 cc. de solution de bichromate de potasse renfermant 0^{sr},000050 de matière donne la réaction violette manifeste avec 1 ou 2 décigr. de diphénylcarbazine en poudre. Un excès n'a aucun inconvénient. Dans les 500 cc. de solution on ajoute approximativement 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Un excès d'acide n'offre pas davantage d'inconvénient.

J'ajoute que la réaction est stable avec un excès de diphénylcarbazine par rapport au chromate.

Ce composé violet est, sans aucun doute, une base chromeuse, véritable composé organo-métallique du chrome, dont je poursuis d'ailleurs l'étude.

J'ai dit que la benzine n'enlevait pas à la solution aqueuse cette belle matière colorante. Cette observation prévient toute confusion avec le cuivre ou le fer, qui ne donnent jamais d'ailleurs le composé violet, en présence d'acide chlorhydrique libre en excès.

Un chromate mélangé à un persel de fer se reconnaît nettement par cette réaction, le persel de fer ne donnant rien lui-même en solution aqueuse en présence de HCl.

J'ai examiné tous les sels métalliques, aucun ne donne cette belle réaction caractéristique pour l'acide chromique.

V. Conclusions. — Ces diverses réactions colorées, obtenues avec la diphénylcarbazine, dans les conditions décrites, sont de belles expériences de cours pour mettre en évidence le cuivre, le mercure, le fer au maximum et les chromates.

Je conseille de faire des solutions types dans de l'eau distillée très pure, exempte de cuivre, aux 1/1000^e, 1/10000^e, 1/100000^e et même au 1/1000000^e pour mettre en relief la sensibilité et pour procéder par comparaison.

L'opérateur devra d'ailleurs se familiariser avec les teintes caractéristiques que je signale.

Des solutions relativement concentrées d'autres métaux, zinc, plomb, etc., pourront parfois donner avec la benzine saturée de diphénylcarbazine une teinte légèrement rosée, par une agitation d'ailleurs prolongée. Une solution au 1/1000^e d'acétate de zinc, par exemple, pourra donner une réaction analogue à celle que donnerait une solution d'acétate de cuivre à 1/1000000^e. Un chimiste avisé ne pourra se méprendre. L'intervention d'autres réactifs le guidera dans ces cas spéciaux.

Les sels d'argent, les sels d'or peuvent aussi donner une légère

teinte avec la benzine chargée de carbazide. Mais le dépôt métallique d'or ou d'argent qui apparaît ne permet pas de confusion.

D'ailleurs je n'ai pas l'intention d'instituer une méthode générale de chimie analytique des métaux basée sur l'emploi de la diphénylcarbazide. Ma prétention plus modeste est de faire entrer dans la pratique un réactif très sûr, très sensible et très brillant dans la recherche de quelques composés métalliques, réactif qui vient s'ajouter aux autres moyens d'investigation dont le chimiste analytique est armé déjà.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le poids atomique véritable de dix éléments déduit de travaux récents; G. HINRICHS (*C. R.*, t. 131, p. 34; 2.7.1900). — L'auteur étend au bore la méthode générale de détermination des poids atomiques qu'il a fait connaître en 1893. — G. ANDRÉ.

Essai d'une théorie générale de l'acidité; de FORCRAND (*C. R.*, t. 131, p. 36; 2.7.1900). — L'auteur, généralisant les hypothèses qu'il a énoncées antérieurement, a déterminé les acidités et les coefficients d'influence suivants :

Acidité du carboxyle -COOH, + 52.62; influence de CO, + 18.55; influence de l'oxygène, + 15.54; acidité de H, + 18.43; influence de Na et de NaO, Na — 45.70, NaO — 30.16.

Acidité des acides organiques. — Les mono-acides gras donnent :

	Calculé à l'état sol.	Trouvé (état liquide).
CH ³ -CH ² -COOH.....	=49.32	+52.46
CH ³ -CH ² -CH ² -COOH.....	49.23	52.36
CH ³ -CH ² -CH ² -CH ² -COOH....	49.20	"

Les chaleurs de fusion des deux premiers seraient — 3.14 et — 3.13, nombres conformes aux analogies.

Les diacides normaux donnent :

	Calculé à l'état sol.	Trouvé (état sol.).
Acide malonique.....	+51.85	51.935
— succinique.....	51.08	51.20
— glutarique.....	50.65	"
— adipique.....	50.22	"
— pimélique.....	49.98	"

Tous ces nombres tendent vers une limite $+49.15$. Seuls, les acides formique et oxalique fournissent des valeurs (51.01 , 52.62) bien inférieures à celles que donne l'expérience (53.69 , 57.70); leur acidité anormale peut être attribuée à une association moléculaire de leurs sels due à la simplicité extrême de leurs molécules.

Acidité des autres composés organiques. — C^2H^3 solide $= +21.54$ (calculé), $+23.34$ (expérience pour l'acétylène gazeux). Le formène CH^3-H donnerait seulement $+12.90$. Aussi la substitution métallique est-elle beaucoup plus difficile; l'aldéhyde ordinaire donnerait $+33.93$. L'acide glyoxylique donne $+57.56$ (calcul), 57.93 (expérience). L'acide glycolique $+87.30$ (calcul), $+87.37$ (expérience). L'acétylacétate d'éthyle fournirait $+41.52$ ou $+41.96$ (suivant que l'on adopte la formule cétonique ou la formule alcoolique). L'auteur a trouvé (état liquide) $+46.58$, ce qui conduit à une chaleur de fusion de -5.06 ou de -4.62 conforme aux analogies. L'ac. malique donne 53.87 (calcul), $+52.12$ (expérience); l'ac. tartrique $+56.66$ (calcul), $+54.09$ (expérience). Le phénol ordinaire, les diphénoles, le pyrogallol fournissent : 37.73 , 37.34 , 37.21 , les valeurs expérimentales étant : 38.42 , 38.34 , 37.94 .

Composés minéraux. — La demi-molécule d'ac. sulfurique $\frac{S}{2}O-OH$ a une acidité égale à $+66.4$. Si on retranche $+34.07$ pour OH et 15.54 pour O , il reste 16.79 pour l'influence de $\frac{S}{2}$. — H^3S donnerait $+35.34$ pour l'état solide. — AzO^3H fournit $+67.40$. Si on retranche 34.07 pour OH et 2×15.54 pour O , il reste $Az = +2.25$. — AzH^3 solide doit donner pour la première substitution $AzH^3-H = 15.04$. Or on trouve 20.16 à partir de AzH^3 gaz et 15.74 à partir de AzH^3 liquide. — L'ac. phosphorique $\frac{P}{3}O-OH$ donne $+49.38$, l'influence de P serait donc $+30.39$. —

L'auteur conclut que sa théorie donne, pour la plupart des composés organiques ou minéraux à acidité bien connue, des valeurs qui concordent remarquablement avec les données de l'expérience.

G. ANDRÉ.

Sur la cristallisation de l'or; A. DITTE (*C. R.*, t. 131, p. 143; 16.7.1900). — On introduit dans un creuset de porcelaine un mélange de sel marin et de pyrosulfate de sodium avec une lame d'or, puis on chauffe de manière à fondre la masse saline. Après refroidissement, on trouve à la surface du culot un voile très net

d'or métallique brillant ; à la face inférieure du couvercle sont des gouttelettes de NaCl recouvertes d'un voile d'or, tandis que la masse saline est colorée en gris foncé. La lame métallique, après traitement de la masse par l'eau, a subi une perte notable de poids ; elle est devenue mate et les parcelles d'or qui s'en sont détachées ont l'apparence de petites éponges ; quant à la liqueur filtrée, elle est jaune clair et renferme un peu de AuCl^3 . Le métal a donc été chloruré, soit par le chlore libre, soit par le chlorure de pyrosulfuryle qui provient de la réaction de NaCl sur le pyrosulfate de sodium. Un peu de AuCl^3 est resté dissous dans le bain fondu à l'état de chlorure double d'or et de sodium, la majeure partie de AuCl^3 formé a été décomposée avec mise en liberté d'or dont la présence se constate à la surface du bain et sur les gouttelettes salines projetées sur le couvercle. — SO^4Fe qui, par le chauffage, se décompose en SO^2 et SO^3 , se conduit de même quand on chauffe au rouge ce corps, bien mélangé de NaCl, avec une feuille d'or. L'or détaché de la lame sous l'action des vapeurs chlorées a cristallisé, bien que la temp. soit demeurée inférieure à son point de fusion. Que cet or soit adhérent aux parois du creuset, à la surface de la lame ou réparti dans la masse saline, il affecte souvent des formes géométriques. Ce sont tantôt des lames rhomboïdales, de petites parallélipèdes à arêtes émoussées, tantôt des rosaces à six branches, tantôt des sortes de feuilles de fougère ; on trouve aussi des filaments tordus non cristallisés. Les apparences observées rappellent celles que présentent à leur surface certains échantillons d'or natif et l'on peut tenter une explication de la façon dont a pu se produire l'or natif des dépôts aurifères.

Si dans un mélange de pyrosulfate de sodium (ou de FeSO^4) et de NaCl contenant une feuille d'or, on introduit un fragment de quartz et qu'on chauffe pendant 3 ou 4 heures au-dessous du point de fusion de l'or, on trouve que la lame métallique a diminué de poids et que le quartz, dans la région qui coupait la surface du bain liquide est entouré d'une ceinture discontinue d'or en cristaux microscopiques, parfois nets, parfois confus, affectant les formes décrites plus haut. Là où le quartz s'est fissuré, l'or a pénétré dans les fissures.

La succession des phénomènes ayant eu lieu dans la nature peut donc se concevoir ainsi : l'or se trouvant en un point quelconque du sol a pu se rencontrer au voisinage de NaCl et de FeSO^4 provenant de l'oxydation des pyrites. A une temp. peu élevée, celui-ci devient anhydre et se décompose en donnant de l'anhydride sulfurique, lequel attaque les chlorures en fournissant des produits

gazeux susceptibles de fournir du chlorure d'or. Celui-ci a imprégné le quartz, pénétré dans ses fissures et s'est décomposé, sous l'action d'une temp. plus haute, avec dépôt d'or métallique. SO^2 provenant de la décomposition de FeSO^4 ne joue aucun rôle dans le phénomène.

Les composés qui se forment dans l'action réciproque de NaCl et des produits de décomposition de FeSO^4 rendent compte également de ce fait que les quartz aurifères renferment ordinairement des sulfures métalliques plus ou moins aurifères, la pyrite en particulier. Na^2S peut également se former dans l'action de SO^3 et de SO^2 sur NaCl , puis réagir sur Fe^2O^3 avec formation de pyrite.

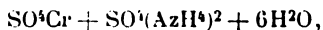
Le platine est attaqué de la même façon que l'or et présente des phénomènes du même ordre.

G. ANDRÉ.

Solubilité du chlorure cuivrique dans les véhicules organiques; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 131, p. 58; 2.7.1900). — L'auteur examine, au point de vue qualitatif, la solubilité de $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ dans quelques alcools, aldéhydes, acides, éthers, bases organiques, carbures. — Voici quelques solubilités, au point de vue quantitatif : *alcool méthylique*. A 20° , 1, 1 p. du sel se dissout dans 7 p. 3; *alcool éthylique à 95°* . A 20° , 3, 1 p. du sel se dissout dans 11 p. 6; *acétone*. A 22° , 1, 1 p. du sel se dissout dans 43 p. 6. L'auteur donne également quelques solubilités dans des mélanges d'alcool et d'eau, d'alcool méthylique et d'eau, d'acétone et d'eau, de pyridine et de picoline et d'eau.

G. ANDRÉ.

Sur un sulfate chromeux ammoniacal; Ch. LAURENT (*C. R.*, t. 131, p. 111, 9.7.1900). — Le bichromate de potassium est changé en chlorure chromeux par le procédé de Recoura. Ce chlorure est ensuite transformé en sulfate chromeux, d'après les indications de Moissan. Le sulfate chromeux s'unit au sulfate d'ammonium et donne le sel double



en beaux cristaux bleus. Ce composé possède les propriétés réductrices des sels chromeux simples; il s'oxyde à l'air et fournit un sel chromique. Ainsi est établi un lien nouveau entre le chrome et le fer.

G. ANDRÉ.

Sur la solubilité du phosphate tricalcique dans les eaux des sols, en présence de l'acide carbonique; Th. SCHLÖESING (*C. R.*, t. 131, p. 149; 16.7.1900). — On admet généralement que CO^2 ,

contenu dans les eaux qui imbibent les sols, dissout une quantité notable des phosphates tricalciques pulvérulents employés comme engrais et contribue ainsi à leur diffusion. M. Schloësing fils a montré récemment que CO^2 dissous dans les eaux est sans action sur la proportion d'ac. phosphorique dissous quand il est accompagné de la quantité de bicarbonate de chaux répondant à sa tension. — L'auteur opère avec du phosphate tricalcique pur obtenu en saturant de l'ac. phosphorique pur par un lait étendu de chaux pure et étudie comparativement sa solubilité dans l'eau pure, dans l'eau chargée à divers degrés de CO^2 et dans l'eau chargée à la fois de CO^2 et du bicarbonate calcique correspondant. Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

Le phosphate tricalcique est extrêmement peu soluble dans l'eau privée de CO^2 . A 16-20°, il y a dans 1 litre d'eau 0^{ms},74 P^2O^5 . Ce phosphate se dissout dans l'eau chargé de CO^2 en quantité d'autant plus notable que la proportion de CO^2 est plus grande. Ainsi : 1200 cc. H^2O + 50 cc. H^2O saturée de CO^2 ont dissous 6^{ms},9 P^2O^5 ; 1000 cc. H^2O + 250 cc. H^2O saturée de CO^2 ont dissous 48^{ms},5 P^2O^5 ; 1250 cc. H^2O saturée de CO^2 ont dissous 91^{ms},9 P^2O^5 . Le phosphate tricalcique devient extrêmement peu soluble si CO^2 est accompagné dans sa dissolution de la quantité de bicarbonate calcique qui correspond à sa tension. Ainsi, les dissolutions contenues dans les sols ne dissolvent pas plus de phosphate que l'eau bouillie elle-même; donc CO^2 contenu dans ces dissolutions n'ajoute rien à la solubilité du phosphate quand il est associé à la quantité de bicarbonate calcique qui répond à sa tension, ainsi qu'il arrive dans les sols qui ne sont pas absolument dépourvus de calcaire. Cette conclusion s'étend vraisemblablement aux phosphates naturels employés comme engrais. G. ANDRÉ.

Sur le mode de formation des composés $\text{C}^2\text{H}^2(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}$. $\text{C}^2\text{H}^2[(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}]^2$; CHAVASTELON (*C. R.*, t. 131, p. 48; 2.7.1900). — L'auteur formule ainsi la succession des phénomènes observés dans l'action de C^2H^2 sur une solution acide de Cu^2Cl^2 dans KCl. Quelle que soit la proportion d'acétylène disponible, il se produit d'abord le composé le plus riche en acétylène : $\text{C}^2\text{H}^2(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}$, celui-ci est immédiatement ramené à l'état de $\text{C}^2\text{H}^2[(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}]^2$ qu'un excès de gaz transforme à son tour en $\text{C}^2\text{H}^2(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}$. On a déterminé quels sont les rapports

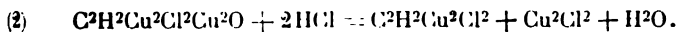
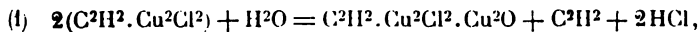
$$\frac{\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \text{ combiné à } \text{C}^2\text{H}^2}{\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \text{ non combiné}} = \frac{\text{C}}{\text{N}}, \quad \frac{\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \text{ non combiné}}{\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \text{ initial}} = \frac{\text{N}}{1} :$$

1° dans la liqueur jaune (A) qui surnage un abondant dépôt de cristaux jaunes; 2° dans la même liqueur (B) qui surnage les cristaux incolores provenant de la transformation des cristaux jaunes par l'action prolongée de C^2H^2 . On trouve pour A : $\frac{C}{N} = 0.40$, $\frac{N}{I} = 0.68$; pour B : $\frac{C}{N} = 0.61$, $\frac{N}{I} = 0.33$; ce qui donne : $\frac{C}{I}(A) = 0.25$; $\frac{C}{I}(B) = 0.20$. Donc, dans les liqueurs A et B, saturées de cristaux de chaque espèce, l'équilibre correspond pour (A) à 25 0/0 du Cu^2Cl^2 combiné, pour (B) à 20 0/0 du Cu^2Cl^2 combiné. La formation des composés jaune ou incolore, au sein de la solution primitive acidulée par HCl de Cu^2Cl^2 dans KCl, se rattache elle-même à la formation du composé plus simple $C^2H^2.Cu^2Cl^2$. Car, si dans la solution primitive on fait tomber des cristaux du composé précédent, on voit la liqueur jaunir ainsi que les cristaux. Un excès de cristaux fournit le composé $C^2H^2[(Cu^2Cl^2)2KCl]^2$ que la liqueur saturée à 22° dépose également à 13°.

G. ANDRÉ.

Action de l'acétylène sur le chlorure cuivreux dissous dans une solution de chlorure de potassium; CHAVASTELON (*C. R.*, t. 130, p. 1634; 11.6.1900). — M. Berthelot a observé que C^2H^2 agissant à froid sur le chlorure cuivreux dissous dans KCl détermine, suivant la vitesse de dégagement, soit la formation d'un ppté jaune cristallin, soit celle d'un ppté amorphe violet pourpre, soit des deux corps à la fois. L'auteur a remarqué qu'un courant prolongé de C^2H^2 fournissait, parmi les cristaux jaunes, de volumineux cristaux orthorhombiques incolores.

Le ppté violet, décrit antérieurement par l'auteur, a pour formule : $C^2H^2Cu^2Cl^2.Cu^2O$; il résulte de la dissociation par l'eau du composé $C^2H^2Cu^2Cl^2$ et sa formation est corrélatrice de la mise en liberté, au sein de la liqueur, d'une certaine proportion de HCl. Mais cette transformation est limitée par la réaction inverse, car :



La proportion de HCl qui détermine l'équilibre est, pour une même liqueur, fonction de la temp., car la transformation (2) qui règle cet équilibre est fonction de la même variable. Il suffit d'ajouter à la solution de Cu^2Cl^2 dans KCl, avant de faire agir l'acétylène,

4 cc. pour 100 de HCl concentré (à 22° B.), pour n'avoir plus, à la temp. ordinaire, que des cristaux jaunes ou des cristaux incolores. La proportion de HCl peut, sans inconvénient, être augmentée. — Si, dans une semblable solution, on fait arriver C^2H^2 bulle à bulle, la coloration jaune apparaît, puis des aiguilles microscopiques jaunes; la liqueur se décolore ensuite presque complètement et des cristaux incolores se déposent. Si le dégagement de C^2H^2 est rapide, il se forme presque exclusivement des cristaux incolores. En maintenant pendant plusieurs jours le courant de C^2H^2 dans la liqueur contenant des cristaux jaunes, non seulement le dépôt des cristaux incolores augmente, mais tous les cristaux jaunes se transforment en cristaux incolores. Inversement, si dans la liqueur où il n'y a plus que des cristaux incolores on enlève, à la temp. ordinaire, de l'acétylène par un courant de CO^2 , on transforme intégralement les cristaux incolores en cristaux jaunes: la nature du dépôt formé au sein d'une même liqueur est donc uniquement fonction de la quantité de C^2H^2 disponible.

G. ANDRÉ.

Sur l'acide γ -chlorocrotonique; R. LESPIEAU (*C. R.*, t. 130, p. 1410; 21.5.1900). — L'auteur a précédemment décrit (*C. R.*, t. 127, p. 965) le nitrile résultant de l'action de $CAzH$ sur l'épichlorhydrine, ainsi que l'éther provenant de la saponification de ce nitrile. Si on additionne ces deux composés d'anhydride phosphorique et qu'on les distille, ils perdent 1 mol. H^2O et donnent le nitrile et l'éther de l'acide γ -chlorocrotonique. Le nitrile $CH^2Cl.CH=CH-CAz$ bout à 73-73°,5 ($H=15$ mm.). D. à 0° = 1.1495; l'éther éthylique $CH^2Cl.CH=CH-CO^2C^2H^5$ bout à 191-193° ($H=750$ mm.); l'acide $CH^2Cl.CH=CH-CO^2H$ est un solide blanc fondant à 76°,5-77°,5 distillant dans le vide sans décomposition. Cet acide n'a pas été obtenu en saponifiant son nitrile, car celui-ci, traité par KOH, perd du chlore et, par l'action de HCl, fournit un acide dichlorobutanoïque $CH^2Cl-CHCl.CH^2.CO^2H$ fondant à 45-50°, identique à celui déjà décrit par l'auteur (*C. R.*, t. 129, p. 224). L'acide non saturé est obtenu en traitant son éther éthylique par KOH aqueuse à 300/ en évitant l'élévation de la temp. au-dessus de 20°. Le sel de potassium ainsi préparé est décomposé par SO^4H^2 ; puis on extrait l'éther.

G. ANDRÉ.

Action des éthers cyanacétiques à radicaux acides substitués sur le chlorure de diazobenzène et sur le chlorure tétrazodiphényle; G. FAVREL (*C. R.*, t. 131, p. 190; 16.7.1900).

— L'auteur étudie la façon dont se comportent les éthers cyanac

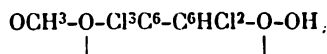
tiques à radicaux acides vis-à-vis des chlorures diazoïques et bis-diazoïques. L'essai a été effectué avec les éthers suivants : acétylcyanacétate d'éthyle, propionyl-, isobutyryl-, isovaléryl-, benzoyl-.

100 cc. de solution normale d'aniline à 3 mol. HCl par litre, refroidis par de la glace, sont additionnés de 100 cc. de nitrite de sodium normal. A ce mélange on ajoute 40 gr. d'acétate de sodium dans 100 cc. d'eau. Quand la temp. est remontée à 15°, on additionne la masse de 15^{gr},5 d'acétylcyanacétate d'éthyle. On agite et il se dépose, au bout de 24 heures, un ppté cristallin que l'on égoutte sur plaque poreuse. Ce ppté contient deux espèces de cristaux : des aiguilles jaunes, fusibles à 124-125°, des cristaux tabulaires fondant à 84-85°. Ces deux espèces de cristaux se dissolvent dans NaOH, et la solution, reprecipitée par HCl, donne un ppté fusible à 124-125°. Ce sont là les caractères des benzène-azocyanacétates d'éthyle α et β de M. Haller. Dans cette réaction, il se produit de l'acide acétique. — En opérant avec les autres éthers, les résultats sont les mêmes; il y a production des éthers α et β et élimination de l'acide correspondant. Ces mêmes éthers se comportent d'une façon analogue vis-à-vis du chlorure de tétrazodiphényle; il semble cependant se produire, en même temps des réactions secondaires.

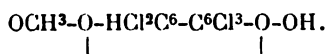
G. ANDRÉ.

Action de l'acide azotique sur le gaïacol trichloré; H. COUSIN (C. R., t. 131, p. 53; 2.7.1900). — L'auteur obtient dans cette action un corps en petites aiguilles aplaties, rouge orangé, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, plus soluble à chaud. Il fond à 158-162°, sa formule est $C^{13}H^5Cl^3O^4$. Ce corps contracte une combinaison moléculaire avec le benzène, laquelle se dissocie à l'étuve à 100°. Le composé $C^{13}H^5Cl^3O^4$ est facilement réduit par SO^2 en solution alcoolique. Une addition d'eau précipite une poudre blanche cristalline, brunissant à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène à chaud. Elle fond à 166-167° et sa formule répond à $C^{13}H^7Cl^3O^4$. Oxydée par AzO^3H , elle fournit le dérivé rouge précédent. Celui-ci appartient au groupe des quinones, car il peut fixer H^2 et donner ainsi un produit incolore de fonction phénolique. Traité par HI, il donne CH^3I ; le dosage montre que, pour 1 mol. du corps, il se forme 1 mol. de méthoxyle. Distillé avec de la poudre de zinc, il donne des produits possédant l'odeur caractéristique du diphényle. L'auteur admet que, dans l'action de AzO^3H sur le gaïacol trichloré, il se forme un corps qui est à la fois un produit

d'oxydation et de condensation, c'est une quinone particulière répondant à l'une des deux formules :

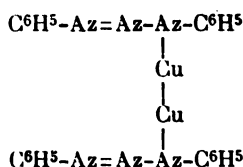


ou bien :



G. ANDRÉ.

Sur les combinaisons métalliques du diazoamidobenzène;
Louis MEUNIER (*C. R.*, t. 131, p. 50; 2.7.1900). — La poudre de cuivre réagit sur le diazoamidobenzène en donnant le composé :



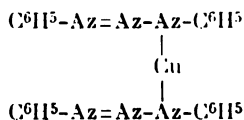
On obtient également celui-ci en chauffant au bain-marie une solution benzénique de diazoamidobenzène avec Cu^2O , ou en faisant réagir une solution ammoniacale de Cu^2Cl^2 sur une solution alcoolique bouillante de diazoamidobenzène. Cristaux feutrés variant du jaune au rouge orangé, insolubles eau, solubles benzène.

Le chlorure de benzyle réagit sur une solution benzénique de diazoamidobenzène en présence de poudre de cuivre et fournit un chlorhydrate $[(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{Az}^2\text{CuHCl}]^2$ en aiguilles microscopiques, jaune clair, insolubles dans l'eau, la benzine, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Soumis à l'action d'une solution alcaline chaude, il se décompose en chlorure alcalin et sel cuivreux du diazoamidobenzène.

Le diazoamidobenzène en solution benzénique, traité par HCl sec, fournit un chlorhydrate blanc peu stable.

Le bromhydrate et l'iodhydrate du sel cuivreux de diazoamidobenzène se préparent de la même manière que le chlorhydrate.

Dérivé cuivrique du diazoamidobenzène



— Le nitrate de cuivre sec, dissous dans l'alcool absolu, traité par une solution alcoolique légèrement alcaline de diazoamidobenzène,

de des aiguilles noir verdâtre, insolubles dans l'alcool et
er, solubles dans la benzine, fondant en se décomposant
170°.

G. ANDRÉ.

ir la tyrosinase; C. GESSARD (*C. R.*, t. 130, p. 1327; 14.5.
b). — L'auteur a constaté que l'oxydation de la tyrosine par la
sinase, sous faible dose, n'aboutit qu'à la coloration rouge sans
cissement ni ppté, quelle que soit la durée de la réaction; la
ne solution, à forte dose, conduit à la production de colorations
ge, puis noire, avec formation ultérieure du ppté noir et décolo-
on de la liqueur. Cette différence entre l'effet de doses faibles
ortes est imputable à l'action des différents sels neutres qui
cent une action plus ou moins favorisante ou paralysante sur
et de la tyrosinase comme dans le cas des autres diastases. La
eur accélère cet effet. La plupart des sels, surtout les alcalino-
eux, aboutissent à la décoloration de la liqueur, d'abord rougie
la formation du ppté noir. Il ne s'agit ici ni d'action spécifique,
e réaction chimique, mais seulement d'un phénomène d'ordre
sique. — Le noircissement et la formation du ppté noir consti-
t un phénomène secondaire qui dépend de la présence d'élé-
ts minéraux accompagnant la diastase dans les conditions natu-
es et qui passent avec elle dans ses solutions. G. ANDRÉ.

ir la composition des albumens de la fève de Saint-Ignace
e la noix vomique; BOURQUELOT et LAURENT (*C. R. Soc.
iol.*, 1900, p. 477). — Les albumens de la fève de Saint-Ignace
e la noix vomique contiennent une mannogalactane, soit un
ange de mannaue et de galactane, avec une proportion consi-
ble de ce dernier corps.

40 gr. d'albumen donnent 27^{gr},05 de mannose et 31^{gr},05 de
ctose (après hydrolyse) pour la fève de Saint-Ignace; — 41^{gr},30
mannose et 41^{gr},60 de galactose pour la noix vomique.

est extrêmement facile de préparer de la galactose cristallisée
renant comme matière première la noix vomique. ARTHUS.

ir la préparation de la gentiopicrine, glucoside de la
ne fraîche de gentiane; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY
R., t. 131, p. 113; 9.7.1900). — Sous l'influence de ferments
bles oxydants, nombre de principes immédiats contenus dans
êtres vivants disparaissent rapidement après la mort : si on
isoler ces principes des végétaux vivants, il faudra détruire
lus rapidement possible ces ferments. C'est ce qu'on peut

réaliser en découpant les végétaux vivants et en faisant tomber les fragments dans de l'alcool bouillant. Les auteurs ont appliqué cette méthode, due à M. Bourquelot, à la racine de gentiane. Ils ont purifié la gentiopicroine en dissolvant le produit brut dans un mélange à volumes égaux d'alcool à 95° et de chloroforme et en provoquant la cristallisation par addition d'éther. La gentiopicroine ne réduit pas la liqueur cupropotassique; en solution aqueuse 2 0/0 et à 15-20°, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -196^\circ$. G. ANDRÉ.

Sur la composition de l'albumen de la graine de Févicia d'Amérique (*Gleditschia Triacanthos* L. Légumineuses); MAURICE GORET (C. R., t. 131, p. 60; 2.7.1900). — L'hydrate de carbone de réserve qui constitue la presque totalité de la graine de Févicia d'Amérique est, comme celui de l'albumen des graines de caniflier et de caroubier, ou une mannogalactane ou un mélange de mannane et de galactane. Cet hydrate de carbone, comme celui des deux graines citées plus haut, est hydrolysé par le ferment soluble que produisent en germant les graines de légumineuses: l'albumen corné, c'est-à-dire par la séminase. G. ANDRÉ.

Sur les combinaisons des nucléïnes avec les composés métalliques, les alcaloïdes et les toxines; H. STASSANO (C. R., t. 131, p. 72; 2.7.1900). — Le mercure, que l'auteur a isolé des nucléïnes des organes d'animaux empoisonnés par HgCl_2 , s'y trouve à l'état de véritable combinaison: en effet $(\text{AzH}_4)_2\text{S}$ ne produit immédiatement aucun changement dans une solution de ces nucléïnes; l'électrolyse sépare le mercure des nucléïnes, mais la fixation de ce métal sur le pôle négatif n'est pas aussi rapide que s'il se trouvait à l'état libre; l'hématoxyline est troublée par Hg dissous dans l'eau ou dans du sérum sanguin, mais elle demeure inaltérée dans une solution de nucléïnes contenant du mercure. L'éther, en milieu alcalin, extrait en quelques minutes la strychnine et la morphine des nucléïnes qui les contiennent. Si on électrolyse les solutions des composés nucléïniques de ces alcaloïdes, on met en liberté le sel toxique parallèlement à l'acide phosphorique des acides nucléïniques en voie de décomposition: ceci montre la présence évidente, dans les nucléïnes, des alcaloïdes à l'état de combinaison. L'obtention des nucléoalbumines par le procédé d'Halliburton (broyage de la matière avec NaOH en mélange avec un excès d'eau, dissolution des nucléoalbumines avec Na_2CO_3 et reprécipitation par l'ac. acétique) a permis à l'auteur d'entreprendre l'extraction des toxines des tissus. On a procédé par élé-

trolyse; les expériences ont porté sur la recherche de la ricine et de la toxine du tétanos.

G. ANDRÉ.

Recherches sur la digestion de l'inuline; BIERI et PORTIER (*C. R. Soc. de biol.*, 1900, p. 423). — Les auteurs se sont proposé de rechercher dans les sucs digestifs et dans les macérations des muqueuses et glandes digestives la présence de l'inulase. Les résultats ont toujours été négatifs avec les organes employés (pancréas, intestin grêle et gros intestin). Les macérations employées contenant de l'amyrase et de la maltase, il en résulte que l'inulase diffère de ces deux derniers ferments. Le suc gastrique pur sécrété par l'estomac isolé du reste du tube digestif transforme au contraire l'inuline; cette transformation n'est pas le résultat de l'action d'un ferment soluble, mais bien de l'acide contenu dans la sécrétion gastrique.

ARTHUS.

Sur la fermentation de la cellulose; V. OMELIANSKY (*Arch. des Sc. biol.*, t. 7, p. 411). — L'auteur de ce travail isole et décrit un microorganisme capable de provoquer la fermentation de la cellulose. Ce bacillus fermentationis cellulose est un anaérobie et appartient au groupe si répandu des ferments butyriques. Environ 70 0/0 de la cellulose décomposée se transforment en acides gras (acétique et butyrique); tandis que 30 0/0 sont transformés en hydrogène et acide carbonique. Cette fermentation de la cellulose diffère essentiellement de la fermentation forménique de la même substance; dans cette dernière, en effet, il se forme seulement des produits gazeux, formène et acide carbonique.

ARTHUS.

Détermination de la chaleur spécifique du sang; H. BORDIER (*Journal de Physiol. et de Pathol. gén.*, t. 2, p. 381). — M. Berthelot avait indiqué 0,872 comme valeur de la chaleur spécifique du sang de mouton défibriné. M. Bordier a trouvé comme moyenne de nombreuses déterminations pour le sang défibriné 0,920 et pour le sérum 0,930. La chaleur spécifique du sang artériel est plus grande que celle du sang veineux: dans une expérience faite avec le sang d'un même animal, on a trouvé pour le sang artériel 0,906 et pour le sang veineux 0,893.

ARTHUS.

Le cuivre hématique des invertébrés; Charles DHÉRE (*C. R. Soc. de biol.*, 1900, p. 458). — Le cuivre a été trouvé en propor-

tions variables mais constamment dans l'hémolymph de l'escargot du poulpe, du tourteau, de la langouste, du homard, de l'écrevisse — 100 cc. d'hémolymph contiennent de 3,5 à 23,5 milligr. de cuivre.

ARTHUS.

Sur la teneur en fer de l'hémoglobine de cheval; L. LAPICQUE et H. GILARDONI (*C. R. Soc. de biol.*, 1900, p. 459). — Les nombres trouvés jusqu'à ce jour sont assez discordants : tels auteurs donnent pour 100 d'hémoglobine 0.45 à 0.47 de fer, tels autres 0.335. MM. Lapicque et Gilardoni en reprenant ces déterminations ont trouvé 0.29 à 0.30 lorsque l'hémoglobine était préparée par des méthodes rapides, et 0.33 à 0.34 quand elle était obtenue par des méthodes lentes, laissant place plus vraisemblablement à des décompositions. Il convient d'admettre le nombre 0.29 à 0.30 0/0.

ARTHUS.

Dosage du cuivre dans les recherches biologiques; Charles DHÉRÉ (*C. R. Soc. de biol.*, 1900, p. 456). — Pour rechercher et doser le cuivre dans les liqueurs et tissus de l'organisme, M. Dhéré propose de procéder de la façon suivante.

On détruit la matière organique en faisant agir l'acide sulfurique à chaud, avec addition répétée d'acide nitrique pour accélérer et parfaire la combustion. On obtient ainsi le cuivre en solution sous forme de sulfate de cuivre. La solution diluée est électrolysée par un courant de 2 à 5 volts (en présence d'un peu d'acide nitrique qui possède la propriété de favoriser l'électrolyse) qu'on fait passer jusqu'à ce qu'une partie d'électrode nouvellement immergée ne se recouvre plus de cuivre. Le poids du cuivre déposé peut se faire connaître par pesée de l'électrode avant et après la formation du dépôt. — On peut également doser le cuivre déposé par une méthode colorimétrique. On se fonde sur la possibilité de doser le cuivre d'une liqueur par l'intensité de la coloration qu'elle présente sous l'action du ferrocyanure de potassium. Dans le cas présent on redissout le cuivre déposé par l'acide nitrique; on évapore la solution dans le vide sur la potasse pour chasser la totalité de l'acide nitrique libre qui nuit à la réaction colorée; on reprend le résidu par l'eau, on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium à 10 0/0 et on détermine l'intensité de la coloration en la ramenant à être égale à l'intensité de coloration d'une liqueur type préparée avec une solution titrée de cuivre. — On peut doser dans les cas favorables 1/50^e de milligr. de cuivre.

ARTHUS.

Sur les terres inconnues contenues dans la samarine brute ;
Ing. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 130, p. 1469 ; 28.5.1900). — De l'étude spectroscopique des voies de l'élément désigné sous le symbole Σ , l'auteur conclut qu'il y a identité de cet élément avec le corps Z_7 trouvé par M. Lecoq de Boisbaudran dans certaines samarines. Ce nouveau corps est noté $\Sigma-Z_7$. L'oxyde isolé ne contenant plus ni samarium, ni gadolinium, présente les caractères suivants : terre d'un blanc à peine rosé, sel d'un rose pâle (l'auteur décrit ici les spectre, étincelle, absorption, renversement). G. ANDRÉ.

Constitution chimique des aciers ; influence de la trempe sur l'état de combinaison des éléments autres que le carbone ;
CARNOT et GOUTAL (*C. R.*, t. 131, p. 92 ; 9.7.1900. — Les auteurs se proposent de rechercher si la trempe est susceptible de modifier l'état de combinaison de divers éléments contenus dans les produits de la sidérurgie. Leurs déterminations portent sur le soufre, le phosphore, l'arsenic, le cuivre, le nickel.

Soufre. — Les aciers sulfurés et manganésés, lentement refroidis, renferment la combinaison MnS de préférence à FeS . La trempe ne modifie pas l'état de combinaison du soufre dans les aciers manganésés.

Phosphore. — Celui-ci demeure combiné entièrement au fer seul (Fe^3P) ; la présence de quelques centièmes de manganèse ne modifie pas ce groupement.

Arsenic. — Dans les aciers non trempés, il ne paraît former de combinaison avec le fer dans lequel il se trouve simplement dissous. Dans les aciers trempés, on a constaté la présence d'un arsénure de fer Fe^2As . Il peut néanmoins exister, dans les aciers à cuivre, un arsénure simple ou double, plus riche en arsenic. L'arsenic agit donc, dans les produits sidérurgiques, à la façon du carbone : il donne par la trempe des composés définis, tandis que, sous l'influence d'un lent refroidissement, il s'isole de toute combinaison.

Cuivre. — Les aciers au cuivre non trempés, traités par un acide soluble à l'abri de l'oxygène, laissent un résidu de cuivre pur ; les échantillons trempés se conduisent de même. La plus grande partie du cuivre ne contracte pas d'alliage défini avec le fer dans les produits sidérurgiques à faible teneur, trempés ou non.

Nickel. — Dans les aciers trempés, de faible teneur en nickel, celui-ci s'y trouve à l'état libre, à l'état de mélange ou de dissolution, d'alliage défini.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

L'eau dans l'industrie. — Composition. Influences. Désordres. Remèdes. Eaux résiduaires. Epuration. Analyses, par M. H. de la Coux, ingénieur-chimiste, expert près le conseil de préfecture de la Seine. Paris, V^{ve} Dunod, 49, quai des Grands-Augustins. Un volume de 496 pages avec nombreuses figures.

Dans une étude approfondie, l'auteur montre à l'industriel les influences de l'eau et les désordres qu'elle produit dans les générateurs de vapeur, dans les usines de teinture, d'impression et de blanchiment, de peignage et de lavage des laines, dans les savonneries, les tanneries, les fabriques d'extraits tannants et colorants, les papeteries, les brasseries, les distilleries, les fabriques de cidre, de glace et de boissons et en photographie.

M. H. de la Coux procure à l'industriel les moyens de déterminer, d'une façon méthodique, les causes des accidents et les remèdes à apporter.

Après l'examen et la discussion des nombreuses méthodes d'épuration chimique et physique et des appareils employés à cet effet, c'est l'étude de la filtration et de la stérilisation industrielle des eaux, puis l'importante question de l'épuration des eaux résiduaires sans oublier le problème du grand collecteur franco-belge : l'Espierre.

Enfin, les méthodes analytiques, si utiles dans la détermination des eaux, des accidents et des remèdes à apporter sont décrites judicieusement.

Cette étude considérable exposée avec une grande clarté, due à la compétence autorisée de l'auteur est appelée à rendre les plus grands services à toute l'industrie qui y trouvera des renseignements précieux et précis.

PH. DE CLERMONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 133. — Sur les sélénures et chlorosélénures de plomb ;
par M. FONZES-DIACON.**

M. Margottet(1) a pu préparer du sélénure de plomb cristallisé en cubes ou en longs prismes rectangulaires par la sublimation du sélénure de plomb fondu, obtenu par union directe des éléments, dans un courant d'hydrogène.

J'ai obtenu ce même corps cristallisé par plusieurs méthodes différentes et j'en ai étudié les propriétés chimiques.

1° La réduction par l'hydrogène du séléniate de plomb précipité, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc par un feu de coke, m'a donné, avec un bon rendement, du sélénure de plomb cristallisé.

Le séléniate de plomb se dissocie en effet sous l'influence d'une haute température, mais bien moins facilement que la plupart des séléniates métalliques, aussi peut-on atteindre la température de réduction par l'hydrogène avant que la perte en anhydride sélénieux ait été bien grande. Dans les parties les moins chaudes du tube se déposent des groupements en trémies ou des cristaux cubiques isolés de sélénure de plomb volatilisé et entraîné par le courant d'hydrogène ; ces cristaux sont gris-bleu et possèdent un brillant éclat métallique ; il se forme également de longues aiguilles pouvant atteindre une longueur de 2 cm, qui, vues au microscope, se montrent constituées par un empilement de lamelles rectangulaires dont les dimensions vont en décroissant ; ces lamelles sont parfois groupées, vers l'extrémité des aiguilles en 2-3 séries parallèles enchevêtrées ; à leur base se trouvent de longs prismes rectangulaires à faces brillantes et très nettes.

Dans les parties froides du tube se condensent, mais en petite quantité, de belles aiguilles blanches d'anhydride sélénieux.

(1) MARGOTTET, Thèse de doctorat. Paris, 1879.

2° Le séléniate de plomb peut encore être réduit par le charbon, au four électrique ; à cause de la volatilité des produits qui prennent naissance, cette réduction doit s'effectuer dans le four à tube latéral de Moissan.

Un mélange intime de séléniate de plomb et de charbon, fait dans les proportions d'une molécule du premier pour quatre du second, est introduit dans un long tube de charbon porté à la haute température d'un arc électrique de 80 volts et 140 amp. ; l'opération dure une dizaine de minutes, de lourdes vapeurs se dégagent et il se sublime du séléniure de plomb en poudre cristalline grise.

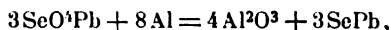
3° L'hydrogène sélénié réagit sur le chlorure de plomb réduit en vapeur, en donnant du séléniure de plomb et de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de plomb, placé dans des nacelles de porcelaine, est introduit dans un tube de porcelaine parcouru par un courant d'azote, entraînant de l'hydrogène sélénié. On porte le tube au rouge et le séléniure de plomb qui prend naissance se sublime dans les parties les moins chaudes du tube en beaux cristaux cubiques.

4° Du séléniure de plomb amorphe, obtenu par précipitation, est introduit dans un creuset de charbon pénétrant dans le couvercle d'un four Moissan. La masse, ainsi chauffée par la partie inférieure, se sublime et donne un anneau bien cristallisé dans la partie froide.

5° La réduction du séléniate de manganèse par l'aluminium en poudre m'ayant donné le séléniure correspondant, j'ai essayé d'appliquer la même méthode à l'obtention du séléniure de plomb.

Un mélange intime de séléniate de plomb et d'aluminium, fait dans les proportions données par la formule :



s'enflamme au contact d'une cartouche d'aluminium. La réaction est excessivement violente, la presque totalité de la masse est projetée hors du creuset avec explosion, et il ne reste dans ce dernier qu'une petite quantité d'un produit s'altérant rapidement à l'air avec mise en liberté de sélénium rouge et dégagement d'hydrogène sélénié ; c'est du séléniure d'aluminium qui prend ainsi naissance en petites proportions et que l'on peut recueillir cause de sa grande fixité.

Sous-séléniure de plomb. — Dans les réactions précédentes c'est toujours le séléniure de plomb PbSe qui prend naissance. J'ai essayé de préparer un sous-séléniure de plomb analogue

lfure Pb^2S obtenu par Berthier (1) et dont l'existence a été doute par M. Mourlot (2).

En effet, j'ai calciné dans un creuset soigneusement brasqué, dans un bon feu de coke, du séléniate de plomb précipité et ce sel est moins stable que le sulfate de plomb et au moment d'un dégagement abondant d'anhydride sélénieux, aussi restant dans le creuset ne renferme-t-il guère que quelques centigrammes de sélénium ; ce corps n'est d'ailleurs pas un composé simple car si on le déchire, on y découvre des géodes tapissées de cristaux cubiques de séléniure de plomb.

Propriétés. — Le séléniure de plomb cristallisé a une densité de 11,5 à 15° ; il s'écrase facilement sous le choc.

Le chlorhydrique gazeux l'attaque avant le rouge et en forme SeH^2 ; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que par une action prolongée.

Le azotique fumant le dissout avec formation de sélénite.

Le sulfurique l'attaque avec formation de SO^4Pb et dégage du SO^2 ; la liqueur surnageante prend une belle coloration rouge par dissolution du sélénium mis en liberté.

Dans un courant d'oxygène, le séléniure de plomb donne du sélénium qui se sublime et de l'oxyde de plomb.

L'acide chlorhydrique en déplace le sélénium sous une faible élévation de température ; il en est de même de PCl^3 qui ne l'attaque qu'au

moment de l'eau, au rouge vif, le décompose partiellement et fait précipiter en noir une solution de nitrate de plomb traversée par l'hydrogène, et en oxyde de plomb.

Celui réagissant sur le séléniure non décomposé donne de petits cubes de plomb métallique ; mais la majeure partie du sélénium se volatilise et cristallise dans la partie froide du tube en cristaux de fougère et en petits cubes.

Séléniure de plomb. — Dans une solution d'acétate de plomb on fait passer un courant d'azote chargé de vapeurs d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'apparaissent des cristaux de chlorure de plomb ; on fait alors arriver dans la solution un courant d'oxygène sélénié. Il se forme lentement un beau précipité rouge foncé.

On obtient du chloroséléniure de plomb que l'on peut recueillir sur un filtre de porcelaine poreuse et dessécher à basse température.

BERTHIER, *Ann. Chim. Phys.*, t. 22, p. 240.

MOURLOT, *Thèse de doctorat*, Paris, 1890.

On obtient également un chlorosélénium de plomb rouge pourpre par voie sèche en faisant passer des vapeurs de trichlorure de phosphore sur du sélénium de plomb amorphe, obtenu par précipitation, légèrement chauffé.

Le sélénium de plomb cristallisé, réduit en poudre, n'est attaqué par PCI^3 qu'au rouge sombre, température à laquelle les chloroséléniums ne peuvent exister.

Propriétés. — Le chlorosélénium de plomb rouge se transforme en sélénium noir quand on le traite par l'eau bouillante, ou sous la seule influence de la chaleur.

L'hyposulfite de soude, la potasse en solutions concentrées, lui enlèvent à froid le chlorure de plomb et en séparent du sélénium noir; un courant d'hydrogène sélénié le transforme également en sélénium noir.

Les combinaisons du plomb et du sélénium ont donc la même allure que celles qui résultent de l'union de ce métal avec le soufre.

N° 134. — Remarques au sujet de la méthode gazométrique d'Ëttel; par M. André BROCHET.

L'intéressante méthode imaginée par Ëttel permet à tous ceux qui font des recherches d'électrochimie de suivre d'une façon continue ce qui se passe à l'intérieur de leur électrolyseur.

Lorsqu'il peut y avoir plusieurs produits formés, la méthode d'Ëttel n'en indique pas la nature. Ici l'analyse et le dosage des solutions seront encore nécessaires; mais ces analyses et dosages devront, en tout cas, être en rapport avec les résultats de l'analyse des gaz. Il est à remarquer, d'ailleurs, qu'elle est surtout utile pendant les périodes de transition au moment où la marche des réactions change d'une façon continue.

J'ai remarqué qu'il était quelquefois difficile de suivre le raisonnement indiqué par l'auteur et qu'en outre il n'est pas général; enfin, j'ai pensé qu'il était bon de supprimer ce que l'auteur indique comme *électrolyse de l'eau*, notion qui n'est pas absolument exacte.

Le principe de la méthode d'Ëttel consiste à mettre en circuit avec l'électrolyseur un voltamètre à gaz et à recueillir pendant un certain temps, qu'il est inutile de connaître, les gaz dégagés à l'électrolyseur et au voltamètre.

Du volume des gaz dégagés on peut facilement déduire l'action oxydante et l'action réductrice. Abstraction faite de toute théorie

peut évaluer cette action oxydante en oxygène et cette action ductrice en hydrogène.

Voyons ce qui se passe à chaque électrode :

A l'anode, nous aurons, d'une part :

1° L'*oxygène dégagé*;

2° L'*oxydation anodique* que l'on peut évaluer en oxygène absorbé, égal dans ce cas à la différence entre le volume d'oxygène au voltamètre ($1/3$ de volume total) et l'oxygène dégagé.

A la cathode, nous aurons de même :

3° L'*hydrogène dégagé*;

4° La *réduction cathodique* que l'on peut évaluer en hydrogène absorbé, égal dans ce cas à la différence entre le volume d'hydrogène du voltamètre ($2/3$ du volume total) et l'hydrogène dégagé.

Les facteurs intéressants seront donc l'*oxydation anodique* et la *réduction cathodique*, représentées par un certain volume d'oxygène et d'hydrogène, en divisant ces valeurs par les volumes théoriques d'oxygène et d'hydrogène, c'est-à-dire les volumes recueillis pendant le même temps au voltamètre, on obtient la fraction de courant employée soit à l'oxydation, soit à la réduction. Ajoutons que, lorsque l'on a de longues séries de mesures à faire, on simplifie beaucoup les calculs en doublant le volume d'oxygène, ce qui permet de n'avoir qu'un seul diviseur et est particulièrement avantageux lorsque l'on utilise la règle à calculs.

Dans ces recherches la notion de quantité d'électricité intervient; la mesure dure, en effet, un certain temps (4 à 6 minutes) et le voltamètre ne permet de mesurer que ces unités; mais si l'on admet que l'intensité reste constante pendant la mesure, il est plus simple de substituer à la notion de quantité d'électricité celle d'intensité.

Enfin, il y a lieu de considérer :

5° L'*effet utile du courant*; suivant que la fraction employée à oxydation ou à la réduction sera plus considérable, l'effet utile sera une *oxydation* ou une *réduction*.

Cet effet utile peut quelquefois tendre vers zéro, tel le cas de l'électrolyse de l'iodure de potassium; il peut de même changer de sens, tel le cas de l'électrolyse des solutions concentrées d'hydrochlorites. Au début, l'effet utile est une réduction, à la fin une oxydation.

L'effet utile à l'exclusion de l'oxydation anodique et à la réduction cathodique peut seul être constaté dans les liqueurs par dosage; aussi, pour éviter la confusion, est-il préférable d'employer pour ces termes correspondants, les expressions d'*oxydation* et de *réduction*.

Ajoutons, enfin, que, si dans certains cas on désire connaître la proportion de courant correspondant au dégagement d'hydrogène et d'oxygène, il suffit de retrancher de 100 les valeurs correspondant à la réduction cathodique et à l'oxydation anodique.

(École de physique et de chimie industrielles.
Laboratoire d'électrochimie).

N° 135. — Electrolyse des solutions concentrées d'hypochlorites; par M. André BROCHET.

Les premières phases de l'électrolyse des chlorures alcalins paraissent, à l'heure actuelle, très bien connues; il n'en est pas de même de la partie relative à la transformation de l'hypochlorite en chlorate au sujet de laquelle un certain nombre de théories sont mises en avant.

A priori, il paraît évident que cette transformation de l'hypochlorite en chlorate est due à une action électrolytique et l'hypothèse de la formation primaire des chlorates, dans certains cas, comme l'admettait Ettel, Förster, Jorre et Müller est inadmissible comme je l'ai démontré récemment en électrolysant une solution de chlorure de potassium en présence d'oxyde de cobalt [*Bull. Soc. chim.* (3) t. 23].

Dans le but d'éclaircir la question, j'ai pensé qu'il serait intéressant de faire l'électrolyse des solutions concentrées d'hypochlorites. J'aurais préféré effectuer ces recherches sur le sel de potassium; mais l'hypochlorite de potassium ne se rencontre qu'à faible teneur dans le commerce. Aussi ai-je employé l'hypochlorite de soude que l'on peut se procurer très concentré. Cette concentration est d'environ 50° chlorométriques, ce qui correspond à environ 150 gr. de chlore actif par litre.

D'ailleurs, dans l'électrolyse des chlorures alcalins, les sels de potassium et de sodium se comportent de la même façon, les conclusions seront donc les mêmes, que l'on emploie l'un ou l'autre.

Tous ces essais ont été faits de la même façon, dans les mêmes conditions et avec le même appareil précédemment indiqué [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 198]. La quantité de liquide fut également de 200 cc.; l'appareil était maintenu à température constante par un courant d'eau. Les dosages furent faits de la même façon. Pour l'hypochlorite, un centimètre cube était dilué à 50 cc. Généralement, je faisais sur cette solution des prises de 10 cc.; en multipliant par 5 le nombre de centimètres cubes de liqueurs de Penot, j'avais directement le degré chlorométrique.

is étaient dosés en réduisant 10 centimètres cube de la mitive par l'ammoniaque, chassant l'excès par ébullition, alcali libre par une solution normale d'acide sulfurique aléine comme indicateur.

tableaux qui suivent, le pouvoir oxydant est évalué en les 200 cc. (Cl^2 pour ClONa , 3Cl^2 pour ClO^3Na); pour litre, il faut donc multiplier ces valeurs par 5.

is ont porté sur des solutions commerciales d'hypochlorium, additionnées ou non d'alcali et de chromate, sur un sensiblement neutre et sur une solution d'hypochlorite m.

Yse des solutions alcalines d'hypochlorite de sodium.

- La solution marquait 44° chlorométriques. quatre heures la réduction fut à peu près totale, le t d'oxygène presque constant correspondait à 55 0/0 de t l'oxydation anodique à 43 0/0. L'effet utile dans ces était donc une réduction apparente correspondant 35 0/0 d.

il fonctionna pendant la nuit. Le lendemain matin, t heures après le commencement de l'opération, l'inten- partie de la façon suivante :

gène dégagé.....	50 %
xydation anodique.....	70
uction cathodique.....	17.4

conditions, l'effet utile était une oxydation apparente t 70-17,4, soit 52,6 0/0 de l'intensité (tableau I).

TABLEAU I (Exp. I).

E.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
	gr	11°	28 ^{gr}	gr
.....	32,6	11°	28 ^{gr}	4,5
.....	27,5	17,25	11	16,5

e l'opération la solution marquait 1° chlorométrique.

- Les résultats de cette expérience faite avec une solu- ant 37° et tenant 10^{gr},4 par litre de soude caustique sont : les tableaux suivants II et III.

TABLEAU II (Exp. II).

DURÉE.	TEMPÉRA- TURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILE.	
					réduction apparente.	oxydation apparente.
45 minutes.....	17°	50,5	49,5	98,3	48,8	»
105 —	»	50,8	49,2	98,4	49,2	»
165 —	15,5	49,8	50,2	98,3	48,1	»
225 —	»	43,3	56,7	97,3	40,6	»
285 —	16,5	32,8	67,2	95,3	28,1	»
345 —	15,5	28	72	84	12	»
375 —	»	25	74	78	4	»
405 —	18	24,1	75,9	66,4	»	9,5
435 —	17	23,4	76,6	59	»	17,5
465 —	17	21,9	78,1	55,3	»	22,8

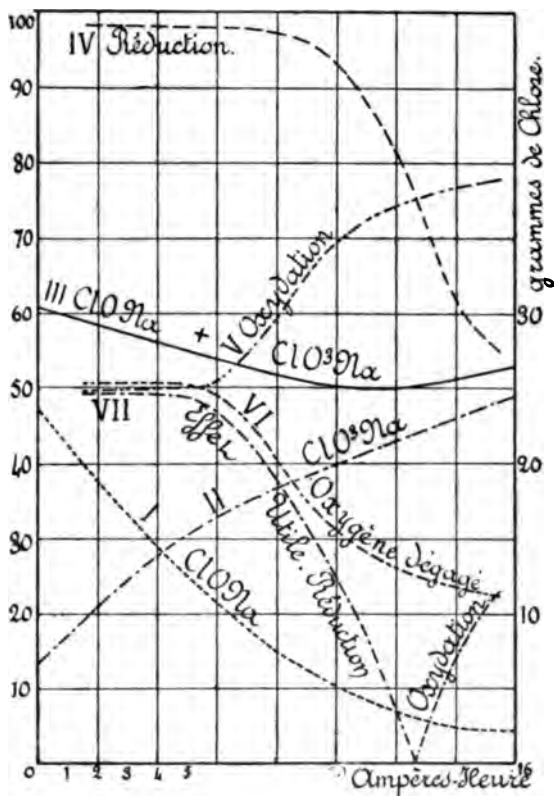
TABLEAU III (Exp. II).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
		ST	ST	
0.....	30,4	37°	23,8	6,6
120 minutes.....	28	22,5	14,4	13,6
240 —	26	11,7	7,5	18,5
360 —	25	5,5	3,5	21,5
480 —	26,6	3,5	2,2	24,4

Les résultats ont été portés également sur le graphique ci-joint. Les courbes ainsi obtenues sont très intéressantes. Les courbes I et II représentent l'hypochlorite, le chlorate, le mélange de deux sels toujours évalué en chlore correspondant. La teneur en hypochlorite décroît rapidement au début de l'opération, puis plus lentement, puis finalement devient constante. La solution marque alors environ 3°5 chlorométrique. Le chlorate croît d'une façon très rapide au début, puis de plus en plus lentement, puis régulièrement. Quant au mélange des deux sels il décroît au début, puis croît à la fin, suivant d'ailleurs la marche de l'électrolyseur dont l'effet utile est, au début, une réduction et à la fin une oxydation, comme nous le verrons dans un instant.

La courbe IV représente la réduction cathodique ; cette réduction est à peu près constante au début et correspond à 97 0/0 de l'intensité pendant un temps assez long ; puis, lorsque la teneur en chlore actif arrive à 15° environ, la réduction diminue très rapidement pour devenir de nouveau constante ; elle représente alors

0 de l'intensité. La courbe V donne l'oxydation anodique, d'abord constante au début et représentant environ 50 0/0 de l'intensité. Cette oxydation commence également à varier, mais un peu plus tôt que la réduction, lorsque la solution renferme une certaine quantité de chlore actif correspondant à 20° environ ; elle croît



Electrolyse d'une solution d'hypochlorite (Exp. II).

à peu et finalement devient constante. Elle représente alors 50 0/0 de l'intensité. La courbe VI représentant l'oxygène dégagé est complémentaire de la précédente ; de même la courbe de l'hydrogène qui ne figure pas, serait complémentaire de celle de la réduction. Voyons enfin la courbe VII qui représente l'effet utile du courant. Cette courbe se compose de deux parties ; dans la première phase de l'électrolyse, la réduction cathodique étant un peu plus élevée que l'oxydation anodique, l'effet utile sera la réduction, puis le degré chlorométrique baissant, la réduction

diminue, tandis que l'oxydation augmente; il arrive donc un moment où l'oxydation devient égale à la réduction; l'effet du courant serait alors nul s'il n'y avait pas la transformation de l'hypochlorite en chlorate; il est nul au point de vue du dosage de l'oxygène total. Ensuite, l'oxydation devenant plus considérable que la réduction, l'effet utile sera alors une oxydation. La courbe VII passera donc par zéro et changera de signe ou du moins, représentera une oxydation et non une réduction. L'effet utile limite sera donc une oxydation représentant environ 25 0/0 de l'intensité.

Exp. III. — Elle a été faite avec une solution marquant 35°,25 et à laquelle on avait ajouté une quantité de soude caustique, de telle sorte que l'alcalinité fut de 32 grammes NaOH par litre.

Les résultats des mesures gazométriques et des dosages sont réunis dans les tableaux IV et V, ils sont comparables comme allure générale à ceux de l'expérience précédente; nous en discuterons les différences tout à l'heure.

TABLEAU IV (Exp. III).

DURÉE.	TEMPÉRA- TURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILE.	
					réduction apparente.	oxydation apparente.
45 minutes.....	16°	49,5	50,5	98	47,5	»
105 —	»	50,3	49,7	98	48,3	»
165 —	17	50,3	49,7	97,4	47,7	»
225 —	»	50	41	91	50	»
285 —	»	57,4	42,6	61	18,4	»
315 —	»	55,7	44,3	44	0	0
375 —	»	50,5	49,5	10,9	»	38,6
405 —	17,5	49,4	50,6	5,4	»	45,2

TABLEAU V (Exp. III).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
		gr	gr	
0.....	29,5	35°2	32,6	6,9
120 minutes.....	27,0	21,7	13,9	14
240 —	27	9,5	6,1	20,9
360 —	27	1,2	0,8	26,2
420 —	28,0	0,4	0,3	28,6

IV. — Cet essai fut fait dans le but de voir l'effet d'une quantité d'alcali sur l'électrolyse de l'hypochlorite. La solution employée titrait 35°,5 et tenait 144 grammes de NaOH par

solution ne tarda pas à laisser déposer du chlorure de sodium, orma, à la fin, un dépôt abondant.

Les résultats figurent sur les tableaux VI et VII; ils seront comparés avec les précédents.

TABLEAU VI (Exp. IV).

DURÉE.	TEMPÉ- RATURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILE.	
					réduction apparente.	oxydation apparente.
minutes	20°	51,8	48,2	97	48,8	»
—	19	53,7	46,3	96	49,7	»
—	21	58,7	41,3	89	47,7	»
—	20	61,2	38,8	58,6	49,8	»
—	»	67,8	33,2	36,4	»	4,2
—	19	71	26	16,4	»	8,6
—	»	82,9	17,1	4,9	»	12,2
—	19	87,3	12,7	2,1	»	10,6
—	»	88,5	11,8	1,4	»	10,1
—	19	31,5	8,5	0,7	»	7,8

TABLEAU VII (Exp. IV).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
minutes	gr 23,2	31,7	gr 20,5	gr 7,7
—	23,6	19,5	12,5	14,1
—	25,4	7	4,2	21,2
—	25	1,2	0,8	24,2
—	26,1	0	0	26,4
—	28,5	0	0	28,5

*Electrolyse d'une solution sensiblement neutre
d'hypochlorite de sodium.*

V. — Pour neutraliser l'alcali, j'ai ajouté une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à une fois et demie la quantité d'alcali; il y a lieu de remarquer, en effet, que l'acide chlorhy-

drique est détruit par l'hypochlorite, et que les conditions de concentration où j'opérais étaient particulièrement mauvaises. Pour remédier dans la mesure du possible, je plaçai dans un vase l'acide chlorhydrique et je projetais d'un seul coup la totalité de l'hypochlorite.

La solution employée titrait 25°,4 ; malheureusement, je n'ai pu avoir le dosage de l'acidité ou de l'alcalinité, par suite d'un accident.

Les résultats se trouvent dans les tableaux VIII et IX. Ici encore, l'allure générale est la même, mais la chute est beaucoup plus rapide ; aussi l'opération fut-elle de courte durée.

TABLEAU VIII (Exp. V).

DURÉE.	TEMPÉRA- TURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILE.	
					réduction apparente.	oxydation apparente.
45 minutes.....	17°	66,2	33,8	98	64,2	»
90 —	»	59,6	40,4	68	27,6	»
105 —	»	41	59	62,6	3,6	»
165 —	18	23,7	76,3	57	»	19,3
285 —	18	15	85	52,5	»	32,5

TABLEAU IX (Exp. V).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
		gr	gr	
0.....	29,8	25°4	16,2	13,6
60 minutes.....	28,8	7	4,5	24,3
120 —	28,2	3,4	2,2	26
180 —	30,4	3,2	2,1	28,3
360 —	33	3,2	2,1	30,9

Autre remarque. Deux heures environ après le dernier essai, j'observai qu'une partie du liquide en excès que j'avais était décolorée ; j'en pris le degré chlorométrique, que je trouvai égal à 1°,6 ; cette solution s'était donc décomposée elle-même spontanément, ce qui tendrait à prouver que le milieu était légèrement acide.

*Electrolyse de solutions d'hypochlorite de sodium
en présence de chromate.*

. VI. — Dans les essais précédents, la réduction qui était de 100 pour 100 au début, se maintenait constante un certain temps, puis baissait plus ou moins rapidement pour arriver à une limite variable avec le degré d'alcalinité de la solution. On a pensé régulariser l'action par la suppression de la réduction ; malheureusement, même avec l'emploi d'une forte quantité de chromate, la réduction n'est jamais nulle, étant donnée la grande lenteur en hypochlorite. Elle est même assez forte au début, comme l'indiquent les valeurs du tableau X ; de plus, on n'a pas l'habitude d'avoir au début une période à peu près constante.

TABLEAU X (Exp. VI).

DURÉE.	TEMPÉ- RATURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILE oxydation apparente.
minutes.....	15°	56,7	43,3	21,4	21,9
—	14	56,7	43,3	10,5	32,8
—	»	56	44	9,9	34,1
—	16	55	45	7,1	37,9
—	»	53,6	46,4	5,8	40,5
—	14	53,9	46,1	3,6	42,5
—	14	54,2	45,8	3,6	42,2

l'expérience a été faite en employant pour 200 cc., 2^{gr},5 de chromate neutre.

Les résultats des dosages sont dans le tableau XI.

TABLEAU XI (Exp. VI).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
	gr	gr	gr	gr
minutes.....	32,6	41°	26,2	6,4
—	35,5	28,25	18,1	17,4
—	37,6	22,25	21,2	23,4
—	39,7	16,5	10,6	29,1
—	42	13,75	8,8	33,2

. VII. — Elle a été faite dans les mêmes conditions que la précédente, mais dura beaucoup plus longtemps ; les tableaux XII et XIII donnent à titre d'indication les résultats obtenus.

TABLEAU XII (Exp. VII).

DURÉE.	TEMPÉRA- TURE.	OXYGÈNE dégagé.	OXYDATION anodique.	RÉDUCTION cathodique.	EFFET UTILISABLE oxydation apparente.
10 minutes	11°	58,4	41,3	16,1	25,2
30 —	»	53,2	46,8	10,8	36
45 —	»	55,6	44,4	9,4	35
105 —	14	54,3	45,7	8,6	37,4
165 —	»	55,0	45,0	7,6	37,4
225 —	»	53,3	46,7	6,1	40,6
345 —	15	54,4	45,6	5,9	39,7
615 —	14,5	47,4	52,6	4,4	48,2
1345 —	»	34,6	65,4	1,8	63,6

TABLEAU XIII (Exp. VII).

DURÉE.	CHLORE TOTAL.	HYPOCHLORITE.		CHLORATE.
	gr		gr	gr
0	30,4	36°5	23,4	7,1
120 minutes	31	27,75	19	12
240 —	35,8	24,5	15,7	20
360 —	39,7	18,5	11,8	27,2
630 —	45,7	6,5	4,2	41,5
1345 —	70	2,8	1,8	68,2

Electrolyse d'une solution d'hypochlorite de potassium.

EXP. VIII. — Elle a été faite avec de l'hypochlorite de potassium en présence de chromate neutre (2^{gr},5 pour 200 cc.). Elle offre peu d'intérêt; en effet, le degré chlorométrique primitif est 6°8. La teneur-limite de l'hypochlorite étant de 5°8, l'écart entre les deux valeurs est donc insignifiant; je le cite à titre d'indication.

Discussion des résultats. — Considérons les expériences II, III et IV. Nous avons discuté, à propos de l'expérience II, l'allure générale des courbes; nous n'y reviendrons pas. Nous allons examiner maintenant l'influence de l'alcalinité sur les résultats obtenus.

La perte en hypochlorite est sensiblement constante dans les trois essais; mais, naturellement, la teneur-limite varie avec le degré d'alcalinité de la solution. Elle est de 3°5, 0°8, zéro pour les teneurs de 10, 32 et 144 grammes NaOH par litre. L'augmen-

ion du chlorate suit, dans tous les cas, la même progression que dans l'expérience II. Il a cependant tendance à augmenter plus rapidement lorsque la teneur en alcali est plus élevée. La somme chlorate plus hypochlorite, dans tous les cas, décroît d'abord, passe par un minimum pour s'élever ensuite.

La réduction presque totale dans les trois expériences commence à diminuer pour des teneurs en hypochlorite à peu près égales, *l'alcalinité n'a donc pas d'influence sur la réduction de l'hypochlorite* qui se fait aussi bien dans tous les cas. Cette réduction diminue d'autant plus que le liquide est plus alcalin. Mais cela n'influence en rien les conclusions précédentes. Cela tient uniquement à ce que, plus le liquide est alcalin, plus le degré chlorométrique-limite tend vers zéro et, par conséquent, moins la réduction peut être élevée.

Au début de l'électrolyse, la fraction d'intensité correspondant à l'oxydation anodique est à peu près la même dans les trois expériences, environ 50 0/0. Mais, tandis que dans la première oxydation d'abord constante s'élève pour atteindre comme valeur-limite 78 0/0 environ, dans la seconde elle reste sensiblement constante et dans la troisième elle décroît considérablement et finit par atteindre 8 0/0.

Il y a là un fait très intéressant à noter et qui s'explique très facilement.

Nous avons en présence trois produits en solution : hypochlorite, chlorure et hydrate; on peut même ajouter chlorate, mais en milieu alcalin, il se comporte comme l'hydrate.

Au début de l'électrolyse, l'hypochlorite est en grand excès par rapport aux autres. C'est donc surtout lui qui est électrolysé, d'où ces valeurs à peu près semblables; mais lorsqu'il est presque épuisé, l'alcali et le chlorure entrent en jeu; si l'alcali est en faible quantité, il y a surtout électrolyse du chlorure et, en conséquence, grande oxydation; si, au contraire, l'alcali est en quantité notable, l'oxydation sera d'autant plus faible qu'il y en aura plus. En somme, lorsque l'hypochlorite disparaît, la solution se comporte comme une solution alcaline de chlorure.

Examinons maintenant l'effet utile de l'électrolyse. Au début, dans tous les cas, la réduction est beaucoup plus considérable que l'oxydation; nous aurons donc toujours une réduction représentant environ 50 0/0 de l'intensité, puis, la réduction diminuant, l'effet utile tend vers zéro; mais, comme plus l'oxydation est grande, moins la réduction diminue, il n'y a pas une différence aussi grande qu'on pourrait le croire, dans les trois expériences.

Plus la quantité d'alcali sera grande, plus l'effet utile deviendra rapidement nul et plus l'oxydation réelle limite sera faible.

(École de physique et de chimie industrielles.
Laboratoire d'électrochimie.)

**N° 136. — Sur les réactions accessoires de l'électrolyse;
par M. André BROCHET.**

Si, après l'électrolyse d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium, on dose la quantité de ce sel restant en solution, on remarque que la quantité disparue ne correspond nullement à celle calculée, en tenant compte, d'une part, de la réduction cathodique qui transforme l'hypochlorite en chlorure, et d'autre part à l'oxydation anodique qui le transforme en chlorate.

Il est disparu beaucoup plus d'hypochlorite que ne permet de le prévoir la théorie. L'inverse a lieu pour le chlorate qui est obtenu en plus grande abondance qu'on ne pouvait le présumer.

Il y a donc là un fait paraissant *a priori* en désaccord avec la loi de Faraday.

Prenons à titre d'exemple l'opération suivante :

On électrolyse pendant quatre heures, avec une intensité de 2 ampères, 200 cc. de solution marquant 44° chlorométriques avant l'essai et 17°,25 après, ce qui correspond à 28 et 17 gr. de chlore actif. Le chlorate en solution est passé de 4,5 à 16^{gr},5. La méthode d'Éttel a donné des chiffres à peu près constants; la réduction fut totale et l'oxydation anodique correspondait à 45 0/0 de la théorie environ.

Cherchons, d'après ces données, à calculer la quantité de chlorate formé et d'hypochlorite détruit par l'opération.

La quantité d'hypochlorite détruite par réduction correspond à celle formée à l'anode, soit 1^{gr},325 de chlore actif,

ou $\frac{1,325}{3,2}$ degré chlorométrique rapporté à 1 litre,

ou $\frac{1,325}{3,2 \times 5}$ soit 2°,07 rapporté à 200 cc.

La réduction pendant ces quatre heures étant sensiblement totale nous aurons donc, du fait de la réduction, une perte correspondant à 2°,07, soit une quantité d'hypochlorite correspondant à 1^{gr},325 de chlore actif.

Pour ce qui est de l'oxydation, deux parties de chlore (ou d'oxygène) formées par électrolyse oxyderont et détruiront par conséquent l'hypochlorite correspondant à une partie de chlore (ou

d'oxygène) pour donner le chlorate correspondant à trois parties de chlore (ou d'oxygène). Un ampère-heure devra donc détruire au pôle positif et pour 200 cc. $\frac{2,07}{2}$, soit 1°,035 chlorométrique si le

rendement était théorique. Mais, comme nous l'avons vu, l'oxydation ne représente que 45 0/0 de la théorie, la destruction de l'hypochlorite du fait de l'anode sera donc de $1,035 \times 0,45$, soit 0°,47 chlorométrique, soit l'hypochlorite correspondant à 0°,3 de chlore.

Nous voyons donc qu'un ampère-heure détruit, tant à l'anode qu'à la cathode, une quantité d'hypochlorite correspondant à 2°,54 chlorométriques (toujours pour 200 cc.) ou à 1°,625 de chlore actif.

Quant au chlorate formé, il est égal à $\frac{1,325 \times 0,45 \times 3}{2}$, soit 0°,894 de chlore.

Pour une durée de 4 heures à 2 ampères, nous aurons donc 8 ampères-heures qui détruiront l'hypochlorite correspondant à 13 gr. de chlore ($1,625 \times 8$), soit 20°,8 chlorométriques, et nous formerons le chlorate correspondant à 7°,152 de chlore ($0,894 \times 8$).

Comme nous l'avons vu le résultat des dosages est tout différent, la perte en hypochlorite est de 44° — 17,25, soit 26°,75 ou 17°,1 de chlore. Quant au gain en chlorate, il est de 12 au lieu de 7,152 (toujours calculé en chlore).

On voit donc qu'il y a bien une certaine quantité d'hypochlorite détruite plus grande que ne l'indique la théorie; d'autre part, il y a une quantité correspondante de chlorate qui se trouve formée en plus.

Ce fait m'a paru absolument général dans toutes les expériences que j'ai faites sur les hypochlorites. Voici comme on peut l'expliquer.

On sait que les hypochlorites sont relativement stables en milieu alcalin; mais, au contraire, en présence d'un excès de chlore ou en milieu acide, ils se transforment en chlorate et chlorure, la réaction peut même être accompagnée d'un dégagement d'oxygène. Fœrster et Jorre ont établi que cette oxydation avait lieu sous l'influence de l'acide hypochloreux qui oxydait les hypochlorites et les chlorures (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1899, p. 53).

J'ai indiqué dans un travail récent [*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 23, p. 209] qu'il devait plutôt y avoir une auto-oxydation de l'acide hypochloreux, ainsi que semblent le montrer des recherches que je poursuis à ce sujet; d'autre part, il est connu que les solutions d'acide hypochloreux se décomposent d'autant plus rapidement

qu'elles sont plus concentrées ; au cours des mêmes recherches, j'ai remarqué que, dans certaines conditions, la transformation de l'acide hypochloreux en acide chlorique est tellement rapide qu'il est impossible de suivre par le dosage la vitesse de transformation.

C'est la raison de cette « Réaction accessoire de l'électrolyse ».

Par suite des actions chimiques qui se passent dans l'électrolyse d'un hypochlorite, le voisinage immédiat de l'anode est toujours acide ; il en résulte que, à côté de l'acide hypochloreux transformé en acide chlorique par voie électrolytique et sur le mode d'oxydation duquel je n'insisterai pas aujourd'hui, une partie de cet acide hypochloreux très concentré, étant donné la teneur en hypochlorite, se transforme spontanément par auto-oxydation directe en acide chlorique ; une partie également plus ou moins grande, suivant les conditions donne de l'oxygène comme dans la décomposition spontanée des solutions, d'acide hypochloreux et d'hypochlorite.

On peut faire à cette théorie l'objection qu'elle peut se produire en milieu alcalin.

MM. Færster, Jorre et Muller (*Zeit. Electrochem.*, t. 6, p. 74), dans un intéressant mémoire que j'ai déjà cité plusieurs fois, admettent que la transformation de l'hypochlorite en chlorate est précisément due à la mise en liberté d'acide hypochloreux. Sans discuter cette théorie, je ferai simplement remarquer que les auteurs n'ont pas osé l'étendre à l'électrolyse en liqueur alcaline. Je ne vois pas pourquoi. Ils ont été réduits à revenir à l'hypothèse d'Etzel, la formation primaire du chlorate. J'ai montré récemment [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 611] que cette théorie était insoutenable, et, à mon avis, les auteurs précités auraient bien pu généraliser leur première théorie qui, à mon avis, était meilleure que la seconde.

En effet, on pourra toujours admettre que, dans l'électrolyse des sels, sauf le cas de produits obtenus complètement insolubles, le voisinage immédiat de l'anode sera toujours acide et le voisinage immédiat de la cathode toujours alcalin, quel que soit l'état d'alcalinité ou d'acidité du milieu.

On pourrait d'ailleurs citer un certain nombre de faits à l'appui de cette manière de voir.

La théorie que je propose s'applique donc parfaitement.

Quant au fait lui-même, je ne crois pas qu'un analogue ait été encore signalé ; comme nous l'avons vu, il est totalement indépendant de l'action électrolytique, bien qu'étant provoqué par elle. J propose donc de lui donner le nom de « Réaction accessoire de l'électrolyse ».

Je dois faire remarquer que dans le calcul précédent, j'ai consi

déré tout l'oxygène recueilli comme provenant de l'électrolyse, cela n'est pas absolument exact, car une partie provient évidemment de l'auto-oxydation de l'hypochlorite; malheureusement, la méthode d'Ettel, pas plus qu'une autre, ne permet à l'heure actuelle de bien limiter les réactions. Je dois ajouter qu'au point de vue du calcul, cela ne tire pas à conséquence. Si une partie de l'oxygène dégagé provient de la réaction accessoire, une partie correspondante a été utilisée à transformer de l'hypochlorite en chlorate.

Importance de la réaction accessoire. — Dans l'exemple précité, le calcul indique que la réaction accessoire représente pour une durée de quatre heures une moyenne de 25 0/0 de la réaction électrolytique. La proportion est d'autant plus grande que la teneur en hypochlorite est plus considérable; c'est ainsi que, dans un autre essai, avec une solution marquant 34°, la réaction accessoire a atteint pendant la première heure 54 0/0 de la réaction électrolytique, et pendant la seconde, 25 0/0.

Il serait intéressant de voir comment se comporte la réaction accessoire lorsque la teneur de la solution en hypochlorite baisse, malheureusement à ce moment les valeurs pour l'oxydation et la réduction sont très variables et rendent les calculs très laborieux et presque impossibles. Dans le but de les simplifier, j'avais pensé supprimer un des facteurs, celui de la réduction, par l'emploi du chromate, mais étant donnée la grande concentration de l'hypochlorite la réduction n'est jamais nulle, de sorte que les calculs sont au contraire plus compliqués, car on n'a pas au début une période constante pendant un temps assez long, comme dans le cas d'une électrolyse sans chromate.

Conséquences des réactions accessoires de l'électrolyse. — Il serait intéressant de pouvoir suivre, comme je viens de l'indiquer, comment se comporte la réaction accessoire lorsque la teneur en hypochlorite diminue, cela tout au moins en milieu neutre; voici pourquoi. Nous avons vu que cette réaction accessoire diminue avec la teneur de l'hypochlorite; il y a lieu de se demander quelle en est la limite. Il est évident que plus le milieu est alcalin, plus cette limite doit correspondre à une teneur élevée de l'hypochlorite, l'alcali devant évidemment gêner la réaction. En milieu neutre elle peut être assez basse.

Considérons maintenant l'électrolyse d'un chlorure, nous savons d'après Ettel que la limite de la teneur de l'hypochlorite correspond à 13^{gr},7 de chlore actif par litre, par suite de la réduction et de l'oxydation de l'hypochlorite; si on supprime la réduction, on arrive, comme je l'ai indiqué, à 23^{gr},5 de chlore actif par litre.

Or, il y a lieu de se demander si cette limite est bien due uniquement à l'oxydation de l'hypochlorite, et si la réaction accessoire de l'électrolyse ne serait pas la vraie cause de ce fait.

En tous cas, il est certain que si la limite est bien due uniquement à l'oxydation de l'hypochlorite, il me paraît inutile de chercher à supprimer cette oxydation pour avoir des hypochlorites à titre plus élevé, car on serait bientôt arrêté à nouveau par la limite due à la réaction accessoire.

Pour terminer, je ferai remarquer que ces réactions ne doivent pas être confondues avec celles indiquées par Foerster, Jorre et Müller qui, dans leur théorie, indiquent la formation d'acide hypochloreux, dans les conditions où ils se trouvent; cet acide provient d'une réaction secondaire, et la quantité d'acide hypochloreux qui entre en jeu est régie par la loi de Faraday.

(École de physique et de chimie industrielles,
laboratoire d'électrochimie.)

**N° 137. — Nouvelle étude sur la solubilité de la chaux
dans les solutions sucrées; par M. J. WEISBERG.**

**I. — Sur la solubilité de la chaux, sous ses différentes formes,
dans les solutions sucrées à la température ordinaire.**

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 773; 1899), nous avons étudié la solubilité de la poudre d'oxyde de calcium (CaO) dans les solutions de sucre à la température de 15 à 16° et montré que cette solubilité est bien plus considérable que celle indiquée par les autres chimistes, qui ont étudié cette question avant nous. Mais, pour ce qui concerne la limite extrême de saturation par la chaux des solutions sucrées expérimentées, nous avons ajouté alors que nous ne saurions garantir de l'avoir atteinte dans nos essais d'une façon absolue. Pour atteindre la limite maximum de saturation, il est nécessaire d'opérer avec des excès de chaux très grands relativement aux quantités qui peuvent se dissoudre réellement.

Nous allons compléter nos recherches antérieures sur le même sujet, en étudiant dans ce chapitre non seulement la solubilité de la poudre sèche d'oxyde de calcium, mais aussi celle de l'hydrate de calcium Ca(OH)_2 et du lait de chaux.

Pour déterminer la solubilité comparative de la chaux, sous ses trois différentes formes usitées dans la pratique industrielle, les quantités de matière mises en excès dans les trois différents cas

ont été tenues à peu près dans les mêmes proportions. Les solutions sucrées expérimentées ont été additionnées de quantités à peu près identiques de chaux sous ses trois différentes formes; les flacons bouchés, contenant les mélanges surocalciques, ont été laissés, en agitant de temps en temps, aussi longtemps que cela était nécessaire, pour atteindre une composition constante des solutions filtrées. La température à laquelle nous avons opéré ne variait que dans des limites très étroites (15 à 16°).

Tous les résultats de nos essais comparatifs sont consignés, dans leurs détails, dans le tableau qui suit :

Résultats comparatifs sur la solubilité de l'oxyde de calcium, de l'hydrate de calcium et du lait de chaux dans les solutions sucrées à la température de 15 à 16°.

OXYDE DE CALCIUM en poudre CaO.			HYDRATE DE CALCIUM Ca(OH) ² .			LAIT DE CHAUX Ca(OH) ² + eau.		
Solution sucrée, Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Mélange suro-calcique, Grammes CaO en présence pour 100 cc. de mélange avant la filtration.	Solution suro-calcique filtrée, Grammes CaO en solution pour 100 gr. de sucre.	Solution sucrée, Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Mélange suro-calcique, Grammes CaO en présence pour 100 cc. de mélange avant la filtration.	Solution suro-calcique filtrée, Grammes CaO en solution pour 100 gr. de sucre.	Solution sucrée, Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Mélange suro-calcique, Grammes CaO en présence pour 100 cc. de mélange avant la filtration.	Solution suro-calcique filtrée, Grammes CaO en solution pour 100 gr. de sucre.
13.00	6.37	27.75	13.00	6.00	25.40	"	"	"
11.34	5.52	27.57	11.96	5.55	25.45	11.18	5.40	22.40
10.30	5.10	27.86	10.87	5.07	25.40	10.04	5.00	22.90
9.67	4.70	27.61	9.67	4.50	25.00	"	"	"
8.27	4.00	27.49	8.90	4.12	24.74	8.68	4.27	22.80
7.64	3.55	27.50	8.06	3.72	24.72	7.28	3.80	21.70
6.84	3.32	27.42	6.97	3.32	24.50	6.29	3.20	20.90
5.77	2.60	27.80	5.46	2.60	24.50	5.22	2.72	20.35
4.73	2.17	27.90	4.52	2.25	24.23	4.03	2.18	20.60
3.95	1.70	27.73	3.56	1.63	23.60	"	"	"
3.02	1.23	27.78	2.57	1.30	23.40	"	"	"
2.29	0.92	27.93	1.85	0.88	23.30	2.91	1.54	20.05

Les chiffres consignés au tableau qui précède montrent :

1° Que la solubilité de la chaux, sous ses trois formes, dans les solutions sucrées de concentration expérimentée et à la température de 15 à 16°, est sensiblement plus considérable que celle indiquée par nos devanciers;

2° Que, dans les mêmes conditions expérimentales, c'est l'oxyde de calcium qui est le plus soluble, suit après l'hydrate de calcium

pour finir avec le lait, sous laquelle forme la solubilité relative de la chaux est la plus faible.

Pour ce qui concerne l'oxyde de calcium, sa solubilité dans les solutions sucrées de concentration moyenne est d'environ 28 parties de CaO pour 100 parties de sucre en solution, mais cette solubilité, bien forte déjà, ne représente pas encore la limite extrême, car, à maintes reprises, nous avons préparé des solutions sucrocalciques, dans lesquelles on a pu constater la présence de 28.5, 29.0, 29.5 et même jusqu'à 30.5 (limite extrême) parties de CaO pour 100 parties de sucre en solution, et cela dans des solutions sucrées dont la concentration variait entre 8 et 17 0/0 de sucre, en opérant avec de la poudre de marbre calciné ou bien aussi avec une chaux bien cuite provenant d'un calcaire industriel très pur et à la température de 15 à 16°.

Si notre tableau ne contient pas ces hauts chiffres de solubilité, c'est parce que nous n'y avons admis que des solutions sucrocalciques *stables*, c'est-à-dire des solutions qui restent claires même quand la température a pu baisser de quelques degrés relativement à celle à laquelle leur composition a été déterminée. Les solutions sucrocalciques qui accusent 28.5 à 30 parties de CaO pour 100 parties de sucre (solutions sucrées contenant 10 à 16 0/0 de sucre) à la température de 16°, ne restent pas toujours limpides, quand on les laisse séjourner à une température plus basse que celle que nous venons d'indiquer; elles laissent souvent déposer plus ou moins, et, en séparant la liqueur de son dépôt, on trouve dans le filtrat une proportion de chaux dissoute identique à celle consignée au tableau (27 à 28).

Toutes les solutions sucrocalciques expérimentées, étant chauffées au bain-marie, se troublent, laissent déposer et, selon la concentration, deviennent gélatineuses, mais le dépôt formé pendant le chauffage se redissout par le refroidissement et les liqueurs redevennent limpides. Plus la liqueur contient de chaux, plus tôt aussi commence la formation du précipité gélatineux par le chauffage. De deux solutions sucrées saturées de chaux et chauffées simultanément au bain-marie, c'est la liqueur qui a reçu la chaux sous forme d'oxyde de calcium qui se trouble la première, tandis que l'autre solution sucrocalcique, qui a reçu la chaux sous forme d'hydrate ou de lait ne commence à se troubler qu'un peu plus tard, lorsque la température du milieu a augmenté de quelques degrés relativement à celle de la première. Les solutions sucrocalciques de concentration moyenne (contenant 10 à 16 0/0 de sucre et 27 à 28 parties de chaux pour 100 parties de sucre en solution)

chauffées dans un tube à essai au bain-marie, se troublent d'abord et forment ensuite une pâte blanche tellement épaisse qu'on peut aisément renverser le tube sans aucune perte de matière (1). Par le refroidissement, la pâte se liquéfie et la liqueur redevient aussi limpide qu'avant le chauffage.

II. — *Sur la solubilité de la chaux dans les solutions sucrées aux températures élevées.*

Dubrunfaut (2) observa le premier que la solubilité de la chaux dans les solutions de sucre, aussi bien que dans l'eau pure, dépend essentiellement de la température, mais c'est à Lamy (3) que nous devons une série de déterminations de la solubilité de la chaux dans une solution sucrée à 10 0/0, à différentes températures, déterminations consignées par lui dans un rapport présenté en 1876 à la Société industrielle du Nord.

Lamy a cherché à déterminer la quantité de CaO que pourraient dissoudre à 30, 50, 70 et 100°, 100 parties d'une dissolution sucrée décime lorsqu'on lui ajoutait 1 ou 2 0/0 de son poids de chaux. La chaux éteinte et les solutions sucrées mélangées à la température de l'expérience sont restées 3 heures en contact et agitées fréquemment, ensuite la température a été élevée et on a filtré rapidement.

(1) *Remarques* : En principe, les quelques réactions que nous communiquons dans les lignes qui précèdent et qui ne jouent d'ailleurs dans ce travail (comme son titre l'indique déjà) qu'un rôle secondaire, ces réactions ne sont pas entièrement neuves et nous ne pensons pas les présenter comme telles. Nous les communiquons, parce que nous avons expérimenté un grand nombre de solutions monocalciques, toutes solutions qui font partie de nos tableaux de solubilité de la chaux précédemment publiés et de ceux que nous publions dans le présent travail. C'est ainsi que, indépendamment de nos devanciers (Payen), nous sommes arrivés à préparer toute une série de solutions picrocalciques qui, par le chauffage à 90 ou 95°, se prennent entièrement en masse. Il est pour nous très facile de composer des solutions sucrocalciques saturées qui, étant chauffées à la température indiquée, forment une pâte épaisse, tandis que avant nous on n'a donné qu'une seule recette spéciale pour arriver à cette réaction caractéristique occasionnée, d'après certains chimistes, par la précipitation d'un sucrale hexacalcique (?) dont l'existence est loin encore d'être démontrée.

D'autre part, nous lisons à la page 763 de l'ouvrage de M. von Lippmann (*Chemie der Zuckerarten*) ce qui suit : « En faisant dissoudre le monosucrate calcique dans 4 parties d'eau et en faisant bouillir la solution obtenue, il se forme une pâte épaisse et l'on peut renverser le vase sans aucune perte de matière.

Ces quelques remarques feront ressortir la différence ou l'analogie entre nos observations personnelles et celles de nos devanciers.

(2) *Comptes rendus*, t. 32, p. 498, et LIPPMANN, *Chemie der Zuckerarten*, p. 650.

(3) *La sucrerie indigène et coloniale*, t. 11, p. 234-237, et LIPPMANN, *Chemie der Zuckerarten*, p. 650.

Solubilité de la chaux, sous ses trois différentes formes, dans les solutions sucrées aux températures de 80 et 90°.

POUR LA CHAUX SECHÉE CaO .				HYDRATE DE CALCAIRE Ca(OH)_2 .				LAIT DE CHAUX $\text{Ca(OH)}_2 + \text{eau}$.			
Composition de la solution sucrée à la température ordinaire.		Composition de la même solution chauffée à la température de 80° et filtrée à la même température.		Composition de la solution sucrée à la température ordinaire.		Composition de la même solution chauffée à la température de 90° et filtrée à la même température.		Composition de la solution sucrée à la température ordinaire.		Composition de la même solution chauffée à la température de 90° et filtrée à la même température.	
Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.	Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.	Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.	Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.	Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.	Grammes sucre pour 100 cc. de solution.	Grammes CaO en dissolution pour 100 cc. de solution.
43.68	37.8	40.97	31.18	12.63	23.5	8.46	7.50	"	"	"	"
10.76	27.6	7.49	16.60	11.39	26.0	7.42	6.84	41.49	23.1	8.79	41.79
6.86	27.7	4.58	16.15	9.15	26.0	5.72	6.36	8.85	23.1	6.29	8.18
4.00	27.4	2.68	13.59	8.68	25.5	5.62	7.67	5.67	23.1	3.95	7.65
4.43	27.8	2.78	8.85 (1)	"	"	"	"	"	"	"	"

(1) Chauffée à 90° au lieu de 80° dans les essais précédents.

Le tableau qui suit donne les chiffres trouvés par Lamy pour la solubilité de la chaux dans les solutions sucrées à 10 0/0 en em-
ployant 2 gr. de chaux pour 100 gr. de dissolution sucrée.

Tableau de Lamy.

TEMPÉRATURES.	CaO dissoute dans 10000 gr. de solution sucrée décime.	CaO dissoute dans 10000 gr. d'eau pure.	Différence exprimant la chaux unie au sucre.
.....	15.5	6.0	9.5
.....	23.0	7.9	15.1
.....	53.0	9.6	43.4
.....	120.5	11.7	108.3

Nous avons également fait un certain nombre d'essais pour vérifier la solubilité de la chaux dans les solutions sucrées aux températures élevées, mais nous tenons à ajouter que nous ne considérons pas encore les résultats obtenus comme complètement sûrs.

Nous avons opéré d'une autre manière que celle qui a été suivie par Lamy. Les solutions sucrocalciques claires, saturées de chaux à température ordinaire, ont été chauffées au bain-marie jusqu'à la température indiquée plus loin. Le dépôt gélatineux formé a été séparé de la partie liquide par filtration rapide à travers un filtre placé dans un entonnoir à filtration chaude et chauffé à la même température. Les liquides séparés des dépôts formés ont été aussitôt refroidis à la température ordinaire et analysés.

Le tableau de la page 744 indique la composition des solutions sucrocalciques avant et après chauffage.

Les chiffres de ce tableau (chiffres que nous ne considérons pas encore comme définitifs) montrent que, dans les conditions habituelles de nos essais, la solubilité de la chaux, même aux températures de 80 et 90°, est encore assez considérable, plus que celle indiquée par Lamy.

° 138. — Sur les anhydrides mixtes de l'acide formique;
par M. A. BÉHAL.

Les anhydrides mixtes de l'acide formique ne sont pas connus. Gerhardt (1) a essayé de les préparer en faisant réagir les chlorures

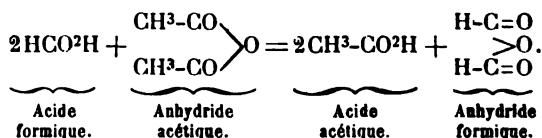
d'acides sur le formiate de sodium ; mais il constata qu'en opérant avec le chlorure de benzoyle, il se forme du chlorure de sodium, de l'oxyde de carbone et de l'acide benzoïque ; ce qui tendrait à faire supposer que ces anhydrides n'existent pas.

J'ai été assez heureux, cependant, pour obtenir toute une série d'anhydrides mixtes de l'acide formique. Je m'occuperai tout d'abord de l'anhydride formique-acétique.

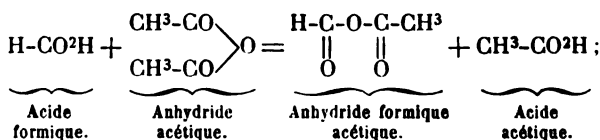
Lorsqu'on mélange de l'acide formique anhydre et de l'anhydride acétique, on observe un dégagement de chaleur, indice d'une réaction. Quelle est-elle ?

A priori on peut faire trois hypothèses :

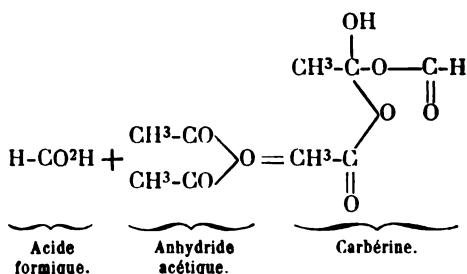
1° Il s'est formé de l'anhydride formique et de l'acide acétique, comme l'exprime l'équation :



2° Il s'est formé un anhydride mixte acétique-formique ; réaction exprimée par l'équation :



3° Il s'est formé une combinaison moléculaire rentrant plus ou moins dans le type des carbérines, par exemple :



En réalité, c'est la seconde hypothèse qui est la vraie ; il s'est en effet, formé de l'anhydride formique-acétique.

Pour l'établir, il a fallu créer des méthodes de dosage et de séparation des composés formés, et j'ai cherché d'abord à doser

l'acide formique en présence de l'acide acétique. J'ai opéré, soit au moyen de l'acide sulfurique, soit au moyen de l'acide iodique ; le principe de ce dernier dosage m'a été donné par M. Causse.

Dosage de l'acide formique en présence de l'acide acétique.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud sur l'acide formique en donnant de l'oxyde de carbone. La destruction est intégrale. L'acide acétique ne fournit point de gaz dans cette réaction ; en revanche l'acide sulfurique donne naissance à un peu d'acide sulfureux dont il est facile de se débarrasser. On se sert pour ce dosage d'un ballon relié par un caoutchouc à une cloche graduée munie d'une tubulure supérieure portant un robinet. Tout le système peut être plongé dans l'eau. On introduit dans le ballon 20 cc. d'acide sulfurique et une quantité déterminée de l'acide ou du mélange à doser contenu dans une ampoule. On verse dans l'éprouvette graduée un peu d'huile de vaseline et l'on amène la cloche au zéro. On brise alors l'ampoule et l'on retire le ballon de l'eau. On le chauffe avec une lampe à alcool jusqu'à ce que tout dégagement de gaz cesse.

On laisse refroidir le ballon, puis on le plonge de nouveau dans l'eau et, l'équilibre de température étant établi, on lit le volume gazeux.

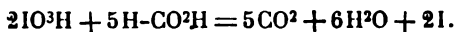
Voici une expérience de contrôle. On a employé 0,7730 d'acide formique pur.

La température était de 16°, la pression de 762 mm. ; on a trouvé, tous calculs faits, 375 cc. à 0° et à 760°. La théorie demande 373 cc.

Ainsi pratiquée, la méthode n'est pas très exacte ; on n'a pas tenu compte de la solubilité de l'oxyde de carbone dans l'eau, du reste diminuée par la présence d'huile de vaseline dans la cloche à gaz ; quant à l'acide sulfureux formé, il est absorbé en majeure partie par l'eau de la cloche : on aurait pu remédier facilement à ces deux inconvénients, mais je n'ai pas poursuivi ces essais : la méthode qui suit, étudiée en même temps, étant plus pratique et fournissant d'excellents résultats.

Dosage de l'acide formique au moyen de l'acide iodique.

L'acide iodique réagit à chaud, en solution aqueuse concentrée, sur l'acide formique, pour donner naissance à de l'iode, comme l'indique l'équation suivante :



L'iode peut être titré très facilement au moyen de l'hypo-sulfite de sodium.

On se sert, pour faire cette opération, d'un ballon de 100 cc. de capacité muni d'un long col rodé. On y adapte un tube de verre qui forme bouchon et qui porte un réfrigérant ; ce tube est disposé à angle droit, de façon que, suivant l'inclinaison donnée au ballon, il fonctionne comme réfrigérant ascendant ou descendant.

On introduit dans le ballon un poids connu d'acide formique contenu dans une ampoule et 20 cc. d'une solution d'acide iodique renfermant la moitié de son poids de cet acide. On dispose le ballon de façon que le réfrigérant soit en position ascendante, et l'on chauffe à l'ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on arrête le feu et l'on dispose le réfrigérant pour permettre la distillation. On distille alors en recueillant les produits dans une solution d'iodure de potassium et l'on titre ensuite au moyen de l'hypo-sulfite. Comme on sait que 254 gr. d'iode correspondent à 230 gr. d'acide formique, on a toutes les données voulues pour faire le calcul.

L'iode est parfois difficile à entraîner : pour remédier à cet inconvénient, on laisse alors, en enlevant le feu, remonter la solution d'iodure jusqu'au point où il se trouve, et celle-ci le dissout. Il faut empêcher la solution de rentrer dans le ballon en remplaçant le feu au moment propice. En opérant sur l'acide formique pur (environ 0^{sr},20), on trouve des chiffres qui varient entre 99 et 100 : l'acide acétique, dans ces conditions, n'est nullement attaqué par le réactif.

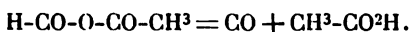
*Titration alcalimétrique d'un mélange d'acide formique
et d'anhydride acétique.*

On peut titrer directement, au moyen de la baryte, un mélange d'anhydride acétique et d'acide formique. Il suffit de laisser le mélange en contact, à froid, pendant environ 10 minutes.

On a fait un mélange de 1^{sr},2415 d'acide formique et de 1^{sr},899^t d'anhydride acétique. On a opéré sur 0^{sr}, 1888 du mélange et l'on a trouvé 101 0/0 dans une première expérience ; et, en opérant sur 0^{sr},1139, on a trouvé dans une seconde expérience 99,90 0/0 calculés en acidité totale.

Il faut joindre à ces dosages celui de l'anhydride mixte basé comme nous le verrons tout à l'heure, sur sa décomposition en oxyde de carbone, sous l'influence des bases tertiaires. On s'est servi de quinoléine dans ces dosages.

La décomposition de l'anhydride mixte est représentée par l'équation :



On opère dans l'appareil que nous avons décrit à propos du dosage de l'acide formique au moyen de l'acide sulfurique. On introduit dans le ballon un excès de quinoléine exempte d'eau et un poids déterminé d'anhydride mixte contenu dans une ampoule; on amène l'appareil au zéro de la graduation, le ballon et l'appareil étant contenus dans une masse d'eau à température constante.

On chauffe alors le ballon retiré de l'eau et séché extérieurement aussi longtemps qu'il se produit un dégagement gazeux, ce qui n'exige que quelques minutes.

On refroidit le ballon; on le plonge dans l'eau et, l'équilibre de température étant rétabli, on lit l'accroissement du volume gazeux; il représente la quantité d'oxyde de carbone formé.

Ces faits étant connus, on trouve que le produit de la réaction de l'anhydride acétique sur l'acide formique est complexe. Il se forme de l'acide acétique, de l'anhydride mixte formique acétique et il reste en présence de l'acide formique et de l'anhydride acétique.

Si l'on admet que la décomposition de l'anhydride mixte en oxyde de carbone et acide acétique est complète sous l'influence de la quinoléine à chaud (1), on observe que la quantité d'anhydride mixte qui se forme croît avec le poids de l'anhydride acétique que l'on introduit dans l'acide formique, jusqu'à la teneur d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre.

Un mélange d'une molécule d'acide formique et d'une demi-molécule d'anhydride acétique montre que 33,2 0/0 de l'acide formique ont été transformés en anhydride mixte.

Un mélange à molécules égales accuse 68,9 0/0 d'anhydride mixte. Un mélange formé de 1 molécule d'acide formique et de 2 molécules d'anhydride acétique donne une teneur en anhydride mixte à peu près égale; il en renferme 68,5 0/0. Avec 5 molécules d'anhydride acétique pour une molécule d'acide formique, on trouve 68,1.

L'équilibre atteint ne semble donc pas dépendre de la quantité

(1) La quantité d'oxyde de carbone n'est pas tout à fait indépendante de la quantité de quinoléine dans les dosages. On a toujours employé un excès de quinoléine proportionnel à la quantité d'acide formique mis en présence. On s'est assuré que l'acide formique, dans les conditions de l'expérience, ne fournissait pas d'oxyde de carbone.

d'anhydride acétique mis en présence. Il semble également indépendant de la proportion d'acide acétique. Si, en effet, on fait un mélange de 1 mol. d'anhydride acétique, 1 mol. d'acide formique et de 7/10^e de mol. d'acide acétique, on trouve que la teneur en anhydride mixte déterminée comme il a été dit est de 67.4 0/0. Tous ces chiffres, 68.9, 68.5, 68.1, 67.4, peuvent être considérés comme identiques, la précision de la méthode n'étant pas absolue.

On peut, au moyen des données que nous venons de mentionner, étudier l'action de la distillation ou d'un dissolvant sur un pareil mélange.

En effet, au moyen de l'acide iodique, on peut déterminer l'acide formique total ; au moyen de la quinoléine, déterminer l'acide formique à l'état d'anhydride mixte. Le dosage alcalimétrique donnera la teneur totale en acides d'où l'on pourra retrancher le poids d'acide formique. On aura ainsi le poids de l'acide acétique existant, soit à l'état d'anhydride mixte, soit à l'état d'anhydride, soit à l'état d'acide.

Du reste, la seule partie intéressante est l'anhydride mixte, et sa décomposition en oxyde de carbone permettra de suivre la purification du produit, mais il fallait s'assurer que l'on pouvait contrôler directement tous les produits de la réaction.

Voici les résultats d'une expérience :

On mélange en refroidissant dans la glace 138 gr. d'acide formique et 408 gr. d'anhydride acétique et on laisse en contact un certain temps. Dès que la réaction est terminée, on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à 50° et l'on refroidit. On distille alors dans un ballon auquel est soudé un tube de Wurtz à trois boules et l'on opère dans le vide. Les récipients où l'on recueille le produit distillé sont plongés dans le chlorure de méthyle. Le liquide commence à distiller à 29° sous 18 mm. On en fait trois fractions de 29 à 31°, de 31 à 32°, et enfin le résidu. La première portion accuse à la quinoléine une teneur en anhydride mixte de 24.5-26 0/0 ; la seconde fraction, 39.5-40.7 0/0 ; enfin le résidu titre 2.5 0/0.

La portion intermédiaire qui est la plus riche est traitée par l'éther de pétrole ; la partie insoluble accuse une teneur de 69,4 0/0 d'anhydride mixte.

Cette portion est de nouveau rectifiée dans le vide ; la portion moyenne accuse une teneur de 80.3 0/0. Un nouveau traitement et une nouvelle rectification ont donné un titre de 89 0/0. On n'a pas poussé plus loin dans cette expérience.

Au point de vue pratique, il est, du reste, inutile d'avoir l'anhydride mixte à l'état de pureté ; en effet, la présence de l'acide

acétique n'apporte aucun trouble aux réactions de l'anhydride mixte.

Propriétés de l'anhydride mixte formique-acétique. — L'anhydride formique-acétique est un liquide mobile à odeur forte qui provoque le larmolement. Il ne cristallise pas lorsqu'on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle. Il bout à 29° sous 17 mm. et distille en s'altérant entre 105 et 120° sous la pression ordinaire. Il se dégage de l'oxyde de carbone; mais le produit passé à la distillation fournit encore les réactions de l'anhydride mixte que nous allons décrire :

L'anhydride mixte est décomposé à froid par l'acétate de sodium sec et par les bases tertiaires, quinoléine, pyridine, diméthylaniline, avec dégagement d'oxyde de carbone. Avec l'éthyldiphénylamine, il donne lentement à froid au contact de l'air, sans dégagement d'oxyde de carbone, naissance à une matière colorante bleue qui paraît appartenir au groupe du triphénylméthane. Elle forme, en effet, avec les acides minéraux concentrés des solutions incolores qui deviennent bleues par addition d'une grande quantité d'eau. Elle teint la soie en un beau bleu, mais la couleur ne résiste pas à la lumière solaire.

L'anhydride mixte réagit avec les alcools uni- et plurivalents, avec l'ammoniaque, les amines, la phénylhydrazine et l'urée. Nous allons décrire successivement ces réactions.

Action de l'anhydride mixte formique-acétique sur les alcools univalents.

Dans tous les cas on a opéré de la façon suivante : on introduit peu à peu l'acide formique exempt d'eau dans l'anhydride acétique, employé en proportion moléculaire et contenu dans un matras plongeant dans l'eau glacée. Dès que le mélange est fait, on laisse revenir à la température ordinaire et l'on chauffe ensuite jusqu'à 50°. C'est ce mélange qui servira dans toutes ces réactions. On emploie pour une molécule d'alcool une quantité du mélange représentant 11 dixièmes de molécule d'anhydride mixte. On ajoute alors l'alcool par petites quantités en évitant que la température dépasse 50°. Dès que l'addition totale est faite, on chauffe à 50° pendant un temps variable avec chaque alcool. Pour isoler l'éther formé on opère différemment suivant qu'il est ou non soluble dans l'eau. Si l'éther est insoluble dans l'eau, on traite le produit de la réaction par ce liquide; on décante, on lave avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, on sèche le produit sur le sulfate de sodium et l'on distille.

l'alcool se transformait en géraniol qui, à son tour, fournissait du formiate de géranyle.

ÉTHERS CYCLIQUES.

Formiate de benzyle $C^6H^5-CH^2-O-COH$. — Le formiate de benzyle possède une odeur agréable de fruits; il bout à $202-203^\circ$ sous 747 mm. Sa densité à 23° est de 1,081.

L'analyse a donné : C, 70.55; H, 6.29. La théorie demande : C, 70.58; H, 6.30.

Formiate de bornyle droit $C^{11}H^{18}O^2$. — Le formiate de bornyle droit est liquide; il bout à $106-108^\circ$ sous 21 mm. Sa densité à 0° est de 1,027; elle est de 1,009 à 22° ; $\alpha_D = +48^\circ 45'$.

L'analyse a donné : C, 72.55; H, 10.24. La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ exige : C, 72.52; H, 9.88.

Ce corps, déjà préparé par Bertram et Walbaum, est indiqué comme bouillant à $98-99^\circ$ sous 15 mm., et ayant à 15° une densité égale à 1,017 [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 49, p. 7].

Formiate de bornyle gauche $C^{11}H^{18}O^2$. — Le formiate de bornyle gauche est liquide; il bout à $106-108^\circ$ sous 21 mm. Sa densité à 0° est de 1,026; elle est de 1,009 à 22° . $\alpha_D = -48^\circ 56'$.

L'analyse a donné : C, 72.46; H, 10.00. La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ exige : C, 72.52; H, 9.88.

Le formiate de bornyle gauche a été étudié par M. Tschugaeff (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1775), qui lui assigne le point d'ébullition à 97° sous 15 mm., la densité 1,0058 à $20/4^\circ$ et le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -40^\circ 46'$.

Formiate de terpinyle $C^{11}H^{18}O^2$. — On a opéré avec le terpinol soluble à 35° . Le formiate de terpinyle obtenu à partir de ce corps bout à $127-128^\circ$ sous 30 mm.; sa densité à 0° est de 0,9945.

L'analyse a donné : C, 71.85; H, 10.26. La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ demande : C, 72.52; H, 9.88.

L'indice de saponification calculé en acide sulfurique pour 10 parties de formiate est de 26.63; on a trouvé 26.03.

Le produit de la saponification étendu d'eau laisse déposer des cristaux qui recueillis et séchés fondent à 35° . Le terpinol ne s'est pas altéré dans cette réaction.

M. Lafont (*Bull.*, t. 49, p. 323), a obtenu, par l'action directe de l'acide formique, sur l'essence de térébenthine française, un formiate de terpinyle dont le point d'ébullition est de $135-138^\circ$ sous 40 mm., la densité à 0° est de 0,9986, et le pouvoir rotatoire $= -80^\circ$.

Formiate de menthyle $C^{11}H^{20}O^2$. — Le formiate de menthyle bout sans altération à 219° sous la pression ordinaire. La densité à 0° est de 0,9499; elle est de 0,9396 à 15° ; son pouvoir rotatoire α_D est égal à $-80^\circ,17$.

L'analyse a donné : C, 71.59; H, 11.37. La théorie demande pour $C^{11}H^{20}O^2$: C, 71.73; H, 10.86.

L'indice de saponification calculé théoriquement en acide sulfurique est de 26.63; on a trouvé 25.77.

Formiate de cinnamyle $C^9H^8-CH=CH-CH^2-O-COH$. — Le formiate de cinnamyle bout à $138-139^\circ$ sous 23 mm. Sa densité à 0° est de 1,086.

L'analyse a donné : C, 74.26; H, 6.35. La théorie demande : C, 74.07; H, 6.17.

Formiate de caryophyllényle $C^{16}H^{26}O^2$. — Le formiate de caryophyllényle bout à $165-167^\circ$ sous 20 mm. Sa densité à 0° est de 1,0266.

L'analyse a donné : C, 76.99; H, 10.75. La théorie demande : C, 76.80; H, 10.40.

Formiate de santalye $C^{16}H^{26}O^2$. — Le formiate de santalye bout à $175-178^\circ$ sous 27 mm. Sa densité à 0° est de 1,0180.

L'analyse a donné : C, 76.30; H, 9.82. La théorie demande : C, 76.80; H, 10.40.

ÉTHERS FORMIQUES DE GLYCOLS.

Les éthers monoformiques des glycols (monoformines) se préparent en faisant réagir une molécule d'anhydride mixte sur une molécule de glycol. On dilue le produit de la réaction avec de l'eau et l'on décante, si l'huile est insoluble dans l'eau. On la lave avec une solution aqueuse de bicarbonate alcalin, on sèche sur le sulfate de sodium et enfin on rectifie dans le vide. Si le produit est soluble dans l'eau, on neutralise la solution après dilution par un bicarbonate alcalin, on épuise à l'éther et l'on opère comme il vient d'être dit.

Les éthers diformiques (diformines) se préparent de même en utilisant un excès d'anhydride mixte.

Les éthers monoformiques sont très difficiles à obtenir à l'état de pureté, leur point d'ébullition souvent voisin de celui du glycol, ne permet pas de faire une bonne séparation par distillation fractionnée et je n'ai pu avoir de résultat net avec le glycol ordinaire. Les éthers diformiques ne sont guère plus faciles à préparer; il se forme toujours un peu des éthers acétiques correspondants, et il est très difficile de s'en débarrasser.

Diformine du glycol $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}$ — La difor-
 $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$
 $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}$

mine du glycol bout à 88-89° sous 25 mm. Sa densité à 0° est de 1,193.

L'analyse a donné : C, 41.97; H, 5.70. La théorie demande : C, 41.52; H, 5.08.

Monoformine de la pinacone $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^3 \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{O}-\text{COH} \end{array}$ — La dissolution

de la pinacone anhydre dans l'anhydride acétoformique est rapide et l'on observe d'abord un refroidissement, puis la température s'élève. Dès que la réaction est terminée, on chauffe quelque temps à 50°. On sépare la majeure partie de l'acide acétique par distillation dans le vide et l'on opère comme il a été dit plus haut. La monoformine bout vers 90° sous 20 mm.

L'analyse a donné : C, 57.87; H, 9.84. La théorie demande : C, 57.50; H, 9.66.

Diformine du phénylglycol $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}-\text{CH}^2 \\ | \quad | \\ \text{OCOHO} \quad \text{COH} \end{array}$ — La diformine

du phénylglycol est un liquide oléagineux, d'odeur agréable. Elle bout à 164-165° sous 25 mm., sa densité à 0° est de 1,2091.

L'analyse a donné : C, 61.90; H, 5.69. La théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$ demande : C, 61.85; H, 5.15.

L'indice de saponification calculé pour 100 gr. en acide sulfurique est de 50.51; on a trouvé 50.17.

Diformine de la terpène $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^4$. — La diformine de la terpène est un liquide légèrement visqueux possédant une odeur d'orange. Elle bout à 176-177° sous 40 mm. Sa densité à 27° est de 1,067.

L'analyse a donné : C, 63.45; H, 9.17. La théorie demande : C, 63.15; H, 8.59. Par saponification, elle régénère la terpène.

Formines de la glycérine.

L'anhydride mixte réagit facilement sur la glycérine en donnant la monoformine que je n'ai pas réussi à obtenir à l'état de pureté; on n'a pas pu davantage préparer la diformine ni la triformine, en employant un excès d'anhydride mixte.

Cela tient à ce qu'il se fixe simultanément sur la monoformine un reste formique et acétique. Cette réaction est parallèle à celle que fournit le chlorure d'acétyle qui donne une chlorhydrine diacétine (Truchot, *Bull. Soc. chim.*, t. 5, p. 447; 1866).

Acétodiformine de la glycérine $C^7H^{10}O^6$. — Ce corps bout à 157° sous 27 mm. Sa densité à 0° est de 1,249.

L'analyse a donné : C, 45.10; H, 5.59. La théorie demande : C, 44.21; H, 5.26.

On a déterminé la quantité d'acide entré en combinaison en saponifiant 0^{gr},7586 par une quantité déterminée de potasse dissoute dans l'alcool.

Le titrage acidimétrique donne un titre en acide sulfurique de 75.67 0/0.

La théorie demande 77.3 0/0 : c'est donc bien de l'acétodiformine à peu près pure.

ACTION SUR LES PHÉNOLS.

L'action sur les phénols est nulle à froid ; à chaud, on obtient, non des éthers formiques, mais des éthers acétiques. La réaction a été essayée avec le phénol ordinaire, le naphthol β et le gayacol. L'acétate de phényle et de naphthyle β possèdent les caractères de ces corps qui ont déjà été décrits.

L'acétate de gayacyle $C^8H^4 \begin{matrix} \text{O-CO-CH}^3 \\ \text{O-CH}^3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$, déjà préparé par Tiemann et Koppe (*D. ch. G.*, t. 14, p. 2020), possède une odeur agréable. Il bout à 143° sous 50 mm. ; sa densité à 0° est de 1,156. Il ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

ACTION SUR L'AMMONIAQUE ET LES AMINES SIMPLES ET COMPLEXES.

L'ammoniaque, les amines acycliques et cycliques, la phénylhydrazine et l'urée réagissent sur l'anhydride mixte pour donner les amides de l'acide formique.

Action de l'ammoniaque. — On dissout 30 gr. d'anhydride mixte dans 500 gr. d'éther absolu et l'on plonge le ballon dans l'eau glacée. On y fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec jusqu'à neutralisation complète. L'éther décanté est distillé. Le résidu très peu abondant bout à 107° sous 17 mm. Refroidi dans le chlorure de méthyle, il cristallise en longues aiguilles et fond à -3° : c'est de la formiamide. En effet, la formiamide du commerce, rectifiée dans le vide, refroidie à 0° et amorcée avec les cristaux obtenus dans l'opération que nous venons de décrire, fournit de longues aiguilles fusibles à $+3^\circ$.

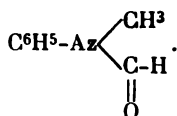
C'est là le meilleur caractère pour s'assurer de sa pureté. Elle est très peu soluble dans l'éther et le benzène.

Action de l'aniline. — On dissout de l'anhydride mixte dans le benzène et l'on y ajoute un léger excès d'aniline. Le produit de la

réaction est lavé à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique. Le benzène est séché sur le chlorure de calcium; distillé en partie, il laisse déposer de la formanilide fusible à 47°, caractère trouvé pour ce même corps par Gerhardt, qui l'obtint dans la distillation de l'oxalate d'aniline.

Si l'on opère sans dissolvant, on observe que les cristaux isolés se colorent en rose au contact de l'air; il s'est probablement formé un peu de leucobase de la pararosaniline qui, par oxydation, fournit de la pararosaniline dont les sels sont colorés.

Action de la monométhylaniline (méthylformanilide)

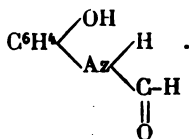


— On ajoute, en refroidissant, de la monométhylaniline à un léger excès d'anhydride mixte. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, dans laquelle il est peu soluble, puis il est rectifié dans le vide. Il bout à 142° sous 20 mm. Sa densité à 0° est de 1,107. Il cristallise par refroidissement et fond à + 8°. Il est très soluble dans l'alcool.

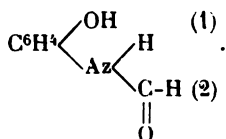
L'analyse a donné : C, 71.11; H, 6.61. La théorie demande : C, 70.81; H, 6.72.

Ce corps a été découvert par Pinner (*D. ch. G.*, t. 16, p. 1652), qui l'obtint par l'action de l'éther formimidé sur la méthylaniline. Il le décrit comme une huile bouillant à 243-244°. MM. Norton et Livermore (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2273) l'ont préparé à partir de la méthylaniline et de l'acide oxalique, et le considèrent comme un corps liquide bouillant à 249-251° et fondant à + 12°,5. MM. Pictet et Crépieux (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1108) en ont réalisé la préparation en faisant agir l'iodure de méthyle sur la formanilide en présence de potasse; ils donnent comme point d'ébullition 258° sous 716 mm., comme densité à 18°, 1,097, et n'ont pas réussi à le faire cristalliser. Enfin, MM. Hirst et Cohen l'ont préparé en faisant réagir l'acide acétique sur un mélange de formiamide et de méthylaniline; ils donnent comme point d'ébullition 240-243°.

Action de l'orthoaminophénol (orthoformamidophénol)



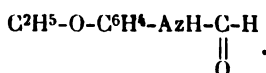
— On introduit, peu à peu, l'orthoamidophénol dans l'anhydride mixte. Le mélange s'échauffe fortement et se colore : on refroidit. Dès que l'addition est terminée, on chauffe et l'on filtre à chaud pour séparer un léger précipité. Le liquide filtré est étendu d'eau. Du jour au lendemain, il se fait un dépôt abondant. On le recueille et on le lave à l'eau. On fait cristalliser le produit dans un mélange de benzène et d'alcool. Cet amide est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement. Il fond à 125°. Il est très peu soluble dans le benzène, même à chaud; il est très soluble dans l'alcool. Il répond à la formule



C'est l'orthoformamidophénol.

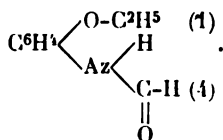
L'analyse a donné : C, 61.31; H, 5.10. La théorie demande : C, 61.64; H, 5.30.

Action de la paraéthoxyaniline (paraéthoxyformanilide)



— On opère comme avec l'orthoaminophénol. L'action de l'eau précipite du produit de la réaction une huile qui se solidifie rapidement. Les cristaux sont purifiés par cristallisation, en les dissolvant dans l'eau bouillante et en filtrant sur un filtre mouillé; ils fondent à 68°,5. Ce corps est soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Il répond à la formule



L'analyse a donné : C, 65.83; H, 6.80. La théorie demande : C, 65.45; H, 6.66.

Action de l'orthophénylènediamine (méthénylphénylamidine)

— J'avais pensé pouvoir obtenir successivement le monamide le diamide formiques de cette base. En réalité, je n'ai obtenu ni l'un ni l'autre de ces produits, mais l'amidine qui dérive du monamide la méthénylphénylamidine $\text{C}^6\text{H}^4 < \text{Az} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \geq \text{CH}$.

Ce corps, découvert par Wundt (*D. ch. G.*, t. 44, p. 826), cristallise bien dans l'alcool et fond à 167°.

Action de la phénylhydrazine. — On dissout l'anhydride mixte dans l'éther absolu et l'on y ajoute, goutte à goutte, une molécule de phénylhydrazine, en refroidissant, au moyen d'eau glacée, le vase où se fait la réaction. Dès que la réaction est terminée, on verse au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de sodium et on sèche l'éther sur le sulfate de sodium. Puis on en distille la majeure partie. L'éther abandonne par refroidissement des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 145°; c'est de la formylphénylhydrazine. On peut isoler de l'éther-mère un peu d'acétylphénylhydrazine dont la formation peut être due à la présence d'un peu d'anhydride acétique dans le mélange, ou simplement à l'action de l'acide acétique sur la phénylhydrazine. J'ai, en effet, montré dans une note antérieure que cet acide réagit à froid en solution étherée sur la phénylhydrazine pour donner l'hydrazide correspondant fusible à 129°.

MM. Freer et Schermann (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 562) ont déjà constaté que l'acide formique réagit directement à froid sur la phénylhydrazine en l'absence de dissolvant pour donner l'hydrazide correspondant.

Action de l'urée (formylurée). — L'anhydride mixte formique-acétique réagit à froid sur l'urée pour donner la monoformylurée. Quelles que soient les proportions d'anhydride mixte mises en présence, la réaction ne va pas plus loin.

La monoformylurée, cristallisée dans l'alcool, fond à 159°, comme ont trouvé MM. Geuther, Marsch et Scheitz (*Zeit. für Chem.*, 30; 1868).

AUTRES ANHYDRIDES MIXTES DE L'ACIDE FORMIQUE.

Les anhydrides propionique, butyrique et isovalérique, réagissent sur l'acide formique en dégageant de la chaleur, mais d'autant moins que leur poids moléculaire est plus élevé. Les anhydrides mixtes ainsi formés n'ont pas été isolés à l'état de pureté, mais leur existence n'est pas douteuse, car ils conservent les réactions fondamentales de l'anhydride mixte formique-acétique. Ils se composent, en effet, comme lui en oxyde de carbone et acide formique, sous l'influence des bases tertiaires, donnent des éthers formiques, à froid, avec les alcools et des amides formiques avec les composés basiques.

Le mélange qui les renferme est soluble dans l'éther de pétrole et n'est pas distillable sans décomposition.

Cependant le produit de l'action de l'anhydride propionique sur l'acide formique, soumis à la distillation dans le vide, laisse passer un liquide qui possède les réactions de l'anhydride mixte propionique-formique; mais il n'est pas pur et renferme de grandes quantités d'acide formique, qui cristallise lorsqu'on le refroidit dans le chlorure de méthyle.

On a fait réagir tous ces anhydrides sur l'alcool caprylique, que l'on a choisi à dessein, à cause de son poids moléculaire élevé. Dans tous les cas, on a obtenu du formiate de capryle; de même, l'aniline a fourni dans tous les cas de la formanilide.

Pour généraliser la réaction, j'ai essayé de préparer l'anhydride mixte formo-benzoïque, mais les résultats n'ont pas répondu à mon attente. L'anhydride benzoïque finement pulvérisé se dissout dans l'acide formique et l'on constate un abaissement de température; puis, peu à peu, le mélange s'échauffe, il y a réaction, mais en même temps il y a dégagement d'oxyde de carbone, l'anhydride mixte produit transitoirement étant détruit.

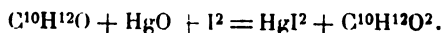
En résumé, les réactions des anhydrides mixtes de l'acide formique sont de tous points comparables à celles des autres anhydrides mixtes. C'est le reste formique qui constitue la partie active de la molécule, donnant avec les alcools et les bases, des éthers et des amides formiques. Ces anhydrides sont caractérisés par leur décomposition à froid en oxyde de carbone sous l'influence des bases tertiaires et de l'acétate de sodium sec.

N° 139. — Oxydation de l'anéthol et des corps analogues (isosafron, isocapril, isométhyleugénol, etc.), renfermant également une chaîne latérale propénylique; par M. J. BOUGAULT.

En faisant agir l'iode et l'oxyde jaune de mercure en solution alcoolique sur l'anéthol, j'ai oxydé ce dernier et l'ai transformé en un aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$ par fixation d'un atome d'oxygène.

La même opération, faite avec les autres corps analogues à l'anéthol qui, comme lui, possèdent une chaîne latérale propénylique, m'a donné les mêmes résultats; d'où l'on peut déjà conclure que l'oxydation intéresse la chaîne latérale propénylique.

La réaction a lieu suivant l'équation



Elle est quantitative et peut servir de base à une méthode de dosage commune à tous ces corps. J'y reviendrai plus tard.

Pour le moment, je m'occuperai seulement des produits de la réaction.

Aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$. — On dissout 10 gr. d'anéthol dans 50 cc. d'alcool à 95°, dans lequel on a préalablement délayé 15 gr. de HgO . On ajoute de l'iode peu à peu, 1 à 2 gr. à la fois, en agitant constamment. On attend, avant de faire une nouvelle addition, que l'iode précédemment ajouté ait été absorbé. Cette absorption est très rapide, et le HgO se convertit au fur et à mesure en HgI^2 . En même temps la liqueur s'échauffe notablement; on refroidit, s'il est nécessaire, sous un courant d'eau. On arrête l'addition d'iode lorsqu'il cesse d'être absorbé. Ce résultat est atteint, avec des produits purs, lorsqu'on a ajouté 17^{gr},20 d'iode pour 10 gr. d'anéthol.

On laisse alors refroidir complètement; puis on sépare à la trompe le HgI^2 déposé. On le lave avec un peu d'alcool à 95° (10 cc. environ). On précipite ensuite la liqueur alcoolique par environ 200 cc. d'eau contenant un peu de KI pour maintenir en dissolution le HgI^2 que l'alcool a retenu. S'il y a un petit excès d'iode, on l'élimine par SO^2 .

L'aldéhyde se sépare en un liquide incolore qu'on recueille par décantation. Pour le purifier, on le mélange avec un excès de solution de bisulfite de soude (à 30 gr. environ de SO^2 pour 100 cc.). Le tout se prend en masse. On fait dissoudre dans 200 cc. d'eau chaude et on filtre. L'aldéhyde bisulfite de soude cristallise par refroidissement.

On régénère enfin l'aldéhyde par addition de carbonate de soude à la solution chaude de sa combinaison bisulfitique.

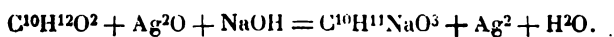
Cet aldéhyde est un liquide incolore, inodore, très réfringent. Il est facilement entraîné par la vapeur d'eau et ses vapeurs sont très piquantes. Il bout à 252-254° (non corr.) et peut être distillé à la pression ordinaire sans altération.

Presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther de pétrole, il est soluble dans l'alcool, et surtout dans l'éther et le chloroforme.

L'analyse de cet aldéhyde conduit à la formule $C^{10}H^{12}O^2$, que l'on peut écrire $CH^3O-C^6H^4-C^2H^4-CHO$, puisque l'oxydation porte sur la chaîne latérale propényle.

Par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent alcalin, on obtient l'acide correspondant $C^{10}H^{12}O^3$ ou $CH^3O-C^6H^4-C^2H^4-CO^2H$.

Acide $C^{10}H^{12}O^3$. — L'oxydation de l'aldéhyde se fait en employant les quantités théoriques réglées par l'équation



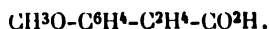
On délaie 23^{gr},20 de Ag²O dans 200 cc. d'eau; on ajoute 16^{gr},4 d'aldéhyde, puis, très lentement, la solution de soude (4 gr. NaOH dans 100 cc. d'eau). On se règle, pour faire les additions successives de soude, sur l'échauffement produit par la réaction : il importe qu'il soit le plus faible possible. Une réaction trop vive entraîne la résinification d'une grande partie ou de la totalité de l'aldéhyde.

L'opération terminée, on filtre et on précipite par HCl dilué. L'acide se sépare sous forme d'une huile incolore qui ne tarde pas à cristalliser. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il fond à 57°. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau.

L'analyse de cet acide et de ses sels conduit à la formule C¹⁰H¹²O³. Par oxydation, il fournit de l'acide anisique CH³O-C⁶H⁴-CO²H, ce qui indique qu'il contient le radical CH³O-C⁶H⁴, et permet d'écrire sa formule :



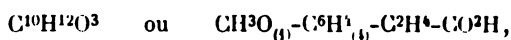
Cet acide se trouve ainsi être isomère de deux acides connus qui, comme lui, ont la formule CH³O-C⁶H⁴-C²H⁴-CO²H, avec les chaînes latérales en situation para. La théorie ne prévoyant en tout que deux isomères, il y a là un cas curieux à étudier.

J'ajoute, en terminant, que les aldéhydes obtenus, par le procédé décrit plus haut, avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol et l'isopirol, ont les propriétés générales de l'aldéhyde préparé avec l'anéthol. Ils fournissent aussi, par oxydation avec Ag²O, des acides correspondants qui sont cristallisés. L'acide C¹⁰H¹⁰O⁴, de l'isosafrol, fond à 80°; l'acide C¹¹H¹⁴O⁴, de l'isométhyleugénol fond à 60°; l'acide C¹²H¹⁴O⁶, de l'isopirol, fond à 97°.

Leur étude sera faite ultérieurement.

N° 140. — Sur l'acide méthoxyhydratropique obtenu par oxydation de l'anéthol. — Identité de l'acide phlorétique et de l'acide hydroparacoumarique; par M. J. BOUGAULT.

Dans la note précédente, j'ai montré que l'oxydation de l'anéthol par l'iode et l'oxyde jaune de mercure donne un aldéhyde de formule C¹⁰H¹²O², que l'oxydation de cet aldéhyde par l'oxyde d'argent fournit un acide de formule



et que cet acide constitue ainsi, avec les acides méthylphlorétique et

4 méthylhydroparacoumarique, un troisième isomère, alors que la théorie n'en prévoit que deux seulement. Je donne ci-dessous l'explication de cette anomalie.

En étudiant les faits connus, se rattachant à l'histoire des acides chlorétique et hydroparacoumarique, j'ai été frappé de la similitude existant entre eux, et entre ceux de leurs dérivés obtenus jusqu'alors. Faisant trouver là l'explication de l'anomalie signalée plus haut, j'ai repris leur étude.

La phloridzine m'a naturellement servi comme point de départ pour la préparation de l'acide phlorétique, en suivant le procédé indiqué par Hlasiwetz (1). Quant à l'acide hydroparacoumarique, je l'ai obtenu par hydrogénation de l'acide paracoumarique retiré de l'aloès du Cap, suivant une méthode due également à Hlasiwetz (2).

J'ai ensuite comparé avec soin les propriétés des deux acides, ainsi que celles d'une série de leurs dérivés correspondants, préparés d'une façon semblable à partir de chacun d'eux. Je décris brièvement les modes de préparation et les propriétés constatées.

1° *Acide dibromé* $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2-\text{C}^2\text{H}^4-\text{CO}^2\text{H}$. — Addition de brome en léger excès à la solution aqueuse de l'acide; précipitation d'un composé huileux qui ne tarde pas à cristalliser. Aiguilles blanches, fondant à 108-109°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

2° *Acide biiodé* $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2-\text{C}^2\text{H}^4-\text{CO}^2\text{H}$. — Acide 0^{gr},50, dissous dans 25 cc. d'eau; addition de 2 cc. de lessive de soude et d'un excès d'iode dissous dans KI. Après 1/4 d'heure, précipitation par excès de solution concentrée de bisulfite de soude.

Aiguilles blanches, fondant à 162°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; soluble dans une solution de carbonate de soude, le bisulfite de soude l'en précipite (ce corps n'avait pas été signalé jusqu'ici).

3° *Acide mononitré* $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)-\text{C}^2\text{H}^4-\text{CO}^2\text{H}$. — Obtenu par l'action de l'acide azotique (8 p. d'ac. azotique D = 1,39 et une partie d'eau). On précipite par l'eau. Aiguilles jaunes fondant à 90°. Soluble dans l'alcool.

4° *Ether méthylique*. $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}^2\text{H}^4-\text{CO}^2\text{H}$. — Acide 0^{gr},50, soude 1 gr., iodure de méthyle 2 gr., alcool méthylique 100 cc. La réaction commence à froid, on termine au B.-M. avec réfrigérant à reflux. On chasse l'alcool et on précipite par HCl. Lamelles

(1) *Jahresb. u. d. Fortsch. d. Chemie*, 1855, p. 700.

(2) *Liebig's Annalen*, t. 135, p. 31.

incolors fondant à 101°; très peu solubles dans l'eau. Sels alcalins et alcalino-terreux très solubles.

5° *Ether éthylique* $C^2H^5O-C^6H^4-C^2H^4-CO^2H$. — Acide 0^{gr},50 soude 1 gr., bromure d'éthyle 2 gr., alcool éthylique 10 cc. On chauffe en tube scellé à 120° pendant 2 heures. Fond à 104°. Propriétés générales de l'éther méthylique.

6° *Ether diméthylque* $CH^3O-C^6H^4-C^2H^4-CO^2CH^3$. — Acide 1 gr., soude 0^{gr},50, iodure de méthyle 4 gr., alcool méthylique 10 cc. On chauffe en tube scellé à 120° pendant 2 heures. On précipite ensuite par l'eau, l'éther se sépare sous forme d'une huile qui cristallise peu après. Fond à 38°. Saponifié par la soude donne l'éther méthylique fondant à 101°.

Les deux acides, phlorétique et hydroparacoumarique, traités comme il vient d'être dit pour la préparation de ces six dérivés ont toujours donné des résultats identiques. Le tableau ci-dessous met bien en évidence l'identité des deux acides; la première colonne comprend les points de fusion donnés par les divers auteurs, la deuxième, ceux que j'ai trouvés pour les composés que j'ai préparés moi-même :

Acide hydroparacoumarique.

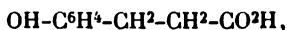
L'acide	fond à 125° (Hlasiwetz, 129° Stöhr).	128°
L'acide bibromé	— 107-108° (Stöhr).....	109
L'acide biiodé	—	162
L'acide nitré	— 90°,5 (Stöhr).....	90
L'éther méthyl.	— 101° (Perkin).....	101
L'éther éthyl.	—	104
L'éther diméthyl.	— 38° (Eigel).....	38

Acide phlorétique.

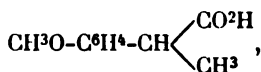
L'acide	fond à 128° (Hlasiwetz).....	128°
L'acide bibromé.	—	109
L'acide biiodé.	—	162
L'acide nitré	—	90
L'éther méthyl.	— 103° (Korner et Corbetta)...	101
L'éther éthyl.	— 106° (Korner et Corbetta)...	104
L'éther diméthyl.	— 38° (Korner et Corbetta).....	38

L'identité manifeste de l'acide phlorétique avec l'acide hydroparacoumarique fait disparaître l'anomalie, que j'avais signalée en considérant trois acides différents pour deux formules prévues par la théorie.

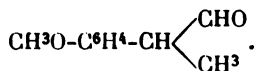
acide hydroparacoumarique ayant été obtenu synthétiquement par réduction de l'acide paraminocinnamique (1), sa formule



est bien établie. L'acide nouveau, que j'obtiens en partant de l'anéthol, a donc la formule attribuée jusqu'ici à l'acide méthyl-tique

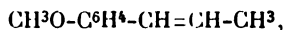


par suite l'acide paraméthoxyhydratropique. Il ensuit, pour l'aldéhyde qui lui correspond, la formule



Il n'est pas inutile d'ajouter que les acides et les aldéhydes obtenus par réduction de l'isosafron, l'isométhyleugénol et l'isoapiol et dont j'ai parlé dans ma note précédente, ont nécessairement des formules analogues à celles que je viens d'établir pour l'aldéhyde et l'acide dérivés de l'anéthol, c'est-à-dire que la chaîne latérale devient $\text{CH} \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$ pour les aldéhydes, et $-\text{CH} \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$ pour les acides.

Je termine par une remarque importante, suggérée par la formule de constitution que j'ai été amené à attribuer à l'aldéhyde dérivé de l'anéthol. Si l'on rapproche, en effet, cette formule $-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH} \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$, de celle de l'anéthol lui-même,



on voit qu'il est difficile d'expliquer le mécanisme de la réaction par la simple fixation de O sur l'anéthol (fixation précédée ou suivie d'une addition de IOH, avec élimination subséquente de HI),

l'aldéhyde $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH} \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$. Une pareille transformation se comprendrait, au contraire, très facilement, en supposant la chaîne latérale dite *propénylique* $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$, la forme allylénique $-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \end{cases}$.

La même remarque s'applique évidemment à l'isosafrol, l'isométhyლეუგნოლ, l'isoapiol.

Je poursuis mes recherches dans le but de vérifier la formule proposée.

N° 141. — Sur la synthèse de l'acide paraméthoxyhydratropique; par M. J. BOUGAULT.

J'ai établi précédemment (1) que l'acide, correspondant à l'aldéhyde obtenu par oxydation de l'anéthol avec I et HgO , est l'acide paraméthoxyhydratropique. Pour cela, j'ai d'abord démontré expérimentalement la formule $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^6\text{H}_4-\text{C}^2\text{H}_4-\text{CO}^2\text{H}$; puis, cette formule ne comportant que deux isomères, dont l'un, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, est l'acide méthylhydroparacoumarique, j'en ai déduit, que l'autre formule, celle de l'acide paraméthoxyhydratropique $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, appartient à l'acide dérivé de l'anéthol.

Mais ce n'est là qu'une preuve indirecte, quelque forte qu'elle soit.

Il manquait, pour lever tous les doutes, la synthèse de l'acide paraméthoxyhydratropique à partir de l'acide atropique, de la même façon, que l'on a obtenu l'acide méthylhydroparacoumarique à partir de l'acide cinnamique.

La synthèse de l'acide paraoxyhydratropique a déjà été réalisée; elle est due à M. Trinius (2). Mais, ce savant avait cru faire ainsi la synthèse de l'acide phlorétique de sorte que ses conclusions sont en contradiction avec un fait que j'ai établi antérieurement (*loc. cit.*) : l'identité de l'acide phlorétique avec l'ac. hydroparacoumarique. Il était donc nécessaire de reprendre ce travail pour élucider définitivement la question.

Je l'ai fait en suivant les indications de M. Trinius. Partant de l'acide atropique, j'ai préparé successivement les corps suivants : acide hydratropique, ac. paranitrohydratropique, ac. paraamidohydratropique, et acide paraoxyhydratropique.

Voici la marche suivie :

Acide hydratropique $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. — On met dans un ballon :

Acide atropique	10 ^{gr}
Eau dist.....	100
Amalgame de sodium à 40/0... ..	200

(1) Voir les deux mémoires précédents.

(2) *Liebig's Annalen*, 1885, t. 227, p. 262.

On chauffe au B.-M. bouillant pendant 8 heures environ. Au bout de ce temps, le dégagement gazeux s'étant ralenti, on porte à une douce ébullition, pendant 4 à 5 heures en faisant refluer l'eau vaporisée. On sépare le mercure. On précipite par HCl. On enlève à l'éther l'acide hydratropique séparé; la solution éthérée est desséchée sur le chlorure de calcium. L'éther, évaporé à l'air libre, abandonne un liquide sirupeux qui est l'acide hydratropique.

Acide paranitrohydratropique $\text{AzO}_{(1)}^2 - \text{C}^6\text{H}_{(4)}^4 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^*\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. —

L'acide hydratropique est additionné goutte à goutte d'acide azotique fumant, jusqu'à ce que la coloration rouge brun, qui se forme au contact de l'acide azotique, cesse de se produire. On refroidit sous un courant d'eau pendant toute la durée de l'opération. Le mélange est ensuite abandonné à lui-même pendant 2 à 3 heures.

L'addition de 3 à 4 vol. d'eau produit la précipitation d'un mélange d'acides ortho et paranitrohydratropique sous forme d'une masse gommeuse que l'on sépare par décantation des eaux-mères acides. On dilue le mélange des deux acides ortho et para dans un peu d'eau, et on ajoute de l'eau de baryte concentrée jusqu'à neutralisation à la phtaléine. Tout se dissout. On évapore à siccité au B.-M., puis on reprend le résidu sirupeux par 1 ou 2 cc. d'eau; le sel de baryum de l'acide paranitré cristallise. On ajoute un excès d'alcool absolu qui dissout le sel de l'acide ortho. Le sel de l'acide para, débarrassé du précédent, est ensuite dissous dans l'eau et additionné d'acide chlorhydrique en excès: l'acide paranitré se précipite cristallisé.

J'ai obtenu environ 2^{gr},20 d'acide paranitrohydratropique pur.

Acide para-amidohydratropique $\text{AzH}_{(1)}^2 - \text{C}^6\text{H}_{(4)}^4 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^*\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. —

On délaie l'acide paranitrohydratropique dans 20 cc. de HCl (D = 1.18) et on ajoute du zinc en grenaille par petites quantités à la fois. Il se produit une vive réaction. L'acide paranitrohydratropique se dissout peu à peu.

On évapore alors au B.-M. l'excès de HCl et on obtient un mélange pâteux de chlorure de zinc et de chlorhydrate de l'acide amidé.

Je n'ai pas isolé l'acide paraamidohydratropique.

Acide paraoxyhydratropique $\text{OH}_{(1)} - \text{C}^6\text{H}_{(4)}^4 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^*\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — Le mélange pâteux obtenu ci-dessus est dissous dans 50 à 60 cc. d'eau et additionné de 1 gr. de nitrite de soude. On laisse le tout en contact pendant 12 heures à froid. Il se produit un dégagement

régulier de gaz; en même temps, la liqueur d'abord incolore, rougit fortement et il se sépare une matière résineuse noirâtre.

On chauffe ensuite à une douce température (60 à 70°) jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On filtre pour séparer la matière noire déposée, et on épuise la liqueur à l'éther. Par évaporation spontanée, l'éther abandonne l'acide oxyhydratropique souillé d'impuretés très colorées. On reprend par l'eau, on décolore au noir animal, et on purifie par plusieurs cristallisations.

Je n'ai obtenu que 0^{gr},20 à peine d'acide paraoxyhydratropique pur; mais les rendements pourraient être meilleurs, car à diverses reprises, j'ai sacrifié la quantité pour être plus sûr de la pureté du produit.

L'acide paraoxyhydratropique ainsi obtenu fond à 130°.

M. Trinius avait trouvé 129°; et, considérant que ce point de fusion est très voisin de celui (128°) de l'acide phlorétique, dont il avait en vue de faire la synthèse, il avait cru pouvoir en conclure, sans autre preuve, l'identité des deux acides. Il n'en est rien cependant; et il est facile de le prouver en préparant, comme je l'ai fait, l'éther méthylique de l'acide paraoxyhydratropique.

Acide paraméthoxyhydratropique $\text{CH}^3\text{O}_{(1)} - \text{C}^6\text{H}_{(4)} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CO}^{\text{H}} \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$

— Les 0^{gr},20 d'acide paraoxyhydratropique, dissous dans 10 cc. d'alcool méthylique, sont additionnés de 0^{gr},20 de soude et d'un excès d'iodure de méthyle. On chauffe au réfrigérant à reflux, pendant 2 heures. On ajoute 20 cc. d'eau, on chasse l'alcool par évaporation au B.-M. et on précipite par HCl.

L'acide ainsi obtenu fond à 57°, comme l'acide que j'ai préparé en partant de l'anéthol, tandis que l'acide méthylphlorétique fond à 101°.

D'un autre côté, en déméthylant par HI l'acide dérivé de l'anéthol, j'ai obtenu un acide fondant à 130° et identique à l'acide paraoxyhydratropique.

Il suit de là les conclusions suivantes :

1° M. Trinius a fait une erreur, en identifiant, avec l'acide phlorétique, l'acide paraoxyhydratropique qu'il a obtenu synthétiquement à partir de l'acide atropique.

2° Cet acide paraoxyhydratropique est identique, avec celui qui provient de la déméthylation de l'acide que j'ai préparé à partir de l'anéthol.

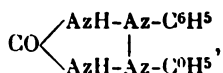
3° Enfin, l'acide que j'ai préparé à partir de l'anéthol est bien l'acide paraméthoxyhydratropique.

N° 442. -- Sur les propriétés tinctoriales de la diphénylcarbazonne; par MM. P. CAZENEUVE et P. SISLEY.

La diphénylcarbazine $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH.AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH.AzH.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, corps incolore, donne, sous les influences oxydantes, de la diphénylcarbazonne, corps coloré $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH.AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az}=\text{Az.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ laquelle, par oxydation plus profonde, donne la carbodiazide, corps incolore $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{Az.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az}=\text{Az.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

La diphénylcarbazonne, corps coloré en jaune, est de plus un corps colorant qui teint les fibres animales.

Ce caractère offre un intérêt théorique indubitable, la constitution de la diphénylcarbazonne échappant à toute critique. Ce corps, en effet, pourrait être écrit



mais cette formule en chaîne fermée n'est assurément pas exacte; car la diphénylcarbazonne se transforme très facilement en diphénylcarbazine sous les influences hydrogénantes (poudre de zinc et potasse), ce qui n'aurait pas lieu si le corps avait une constitution cyclique.

La diphénylcarbazonne est donc un corps asymétrique, caractère qui paraît se généraliser pour les matières colorantes. Elle renferme le chromophore des azoïques et un groupe auxochrome tout particulier CO-AzH , qui joue le rôle vis-à-vis de la fibre des groupes phénoliques par exemple. Ce groupement CO-AzH a un caractère acide, comme le prouvent les diphénylcarbazonnes métalliques décrites par l'un de nous (1).

C'est la première fois qu'on le constate dans une matière colorante. Il mérite d'être signalé.

Nous nous hâtons de reconnaître que la diphénylcarbazonne n'offre pas d'intérêt pratique, vu son prix de revient élevé et en outre l'instabilité de ses couleurs métalliques obtenues sur mordant, les seules intéressantes comme teintures.

Les faits suivants sont toutefois utiles à enregistrer.

La diphénylcarbazonne, grâce à ce groupe CO-AzH , se fixe directement sur la soie et la laine en bain neutre, ou à peine acidulé par l'acide acétique. Elle teint avec la couleur propre à sa solution

(1) Voir CAZENEUVE, *Bull. Soc. chim.*, juillet 1900.

hydralcoolique. Ce pouvoir tinctorial est faible, mais cependant manifeste. En présence des acides minéraux, même dilués, il n'y a pas teinture. La nuance obtenue est d'une grande fugacité et vire au brun sale pendant la dessiccation de la fibre.

Cette observation a son importance théorique. Elle confirme l'explication chimique de la fixation des matières colorantes sur fibre animale, ce qui n'exclut pas, nous en convenons, la théorie de la dissolution à invoquer pour d'autres colorants.

Enfin, la fugacité extrême de la couleur sur fibre est en rapport avec la décomposition et l'altération facile de la diphénylcarbazonne ammoniacale par exemple, et d'ailleurs des combinaisons alcalines.

La fibre mordancée aux sels métalliques se teint avec la diphénylcarbazonne qui donne des tons variant du rose au cerise plus ou moins violacé.

Ce résultat est obtenu par mordantage avec le chlorure basique de zinc, l'acétate de plomb, le protochlorure d'antimoine, le chlorure stanneux, le sulfate basique d'alumine, le chlorure de manganèse, l'oxychlorure de chrome.

Toutes les nuances obtenues sont très instables. Le sel de plomb donne la teinture la plus stable.

Toutes ces teintures sont décolorées par un avivage à l'acide acétique fort. Il y a décomposition du sel formé sur la fibre. Cependant la nuance obtenue avec le chlorure stanneux résiste à ce traitement, et n'est décomposée que par l'acide chlorhydrique.

Les métaux suivants ont donné des résultats intéressants :

Les mordants de cuivre donnent sur soie un grenat foncé excessivement instable.

Les sels d'argent donnent, sur soie, une coloration violette, qui se décompose presque instantanément sur la fibre, en donnant de l'argent métallique.

Les sels ferreux donnent un grenat très intense mais très fugace, alors que les sels ferriques ne donnent rien.

Les sels mercurieux donnent une belle teinture violet bleu.

Les sels mercuriques donnent une nuance violet rouge moins stable et moins belle, qui nécessite l'intervention d'un grand excès de diphénylcarbazonne.

Ajoutons que la diphénylcarbazonne potassique elle-même, teint très faiblement la soie (en bain neutre), en rose vineux, très sensible aux acides et spontanément altérable à l'air. Il suffit de sécher la soie pour que la nuance vire au brun sale.

En résumé, les sels de zinc, d'antimoine, d'étain, de cuivre, d'aluminium, de manganèse et de chrome donnent des teintes très

stables. Les sels à deux degrés d'oxydation, mercure, fer, étain onnent au minimum des teintes vives et nourries quoique instable. Avec les sels au maximum il semble y avoir oxydation plus avancée et la diphénylcarbazonne et destruction au moins partielle de la couleur. C'est ainsi que la soie, mordancée au chlorure stanneux, donne avec la diphénylcarbazonne un rose vif, alors que le chlorure stannique ne donne rien. De même pour le fer.

De toutes les teintures examinées les sels de mercure au minimum méritent seuls de fixer l'attention.

On peut partir des sels au maximum et employer la diphénylcarbazonne elle-même, qui passe par oxydation à l'état de diphénylcarbazonne et ramène le sel mercurique à l'état de sel mercurieux qui se combine.

Le mode opératoire est le suivant :

On mordance la soie en donnant quelques lisses de 50-60° dans un bain renfermant par litre 5 gr. de nitrate mercurique. On rince dans grande eau, puis on teint sur bain de savon de dégomme, coupé l'acide, avec de la solution hydralcoolique de diphénylcarbazonne. On rince et on avive très faiblement. La soie est teinte en très beau violet.

Ce *violet mercuriel* (1) d'un riche éclat présente une certaine solidité aux acides faibles. Il résiste à un fort foulon et à un savonnage pendant dix minutes à l'ébullition, avec 5 gr. de savon par litre.

La solidité à l'eau est parfaite. Par contre, la solidité à la lumière est très mauvaise, et analogue à celle de la tétréthylsafranine qui est, on le sait, une des couleurs artificielles les plus fugaces.

Depuis un an, à l'abri de la lumière, nous avons conservé intactes des fioches de soie teintées avec ce violet.

En résumé, la diphénylcarbazonne offre un certain intérêt théorique, au point de vue de ses propriétés tinctoriales, sans que la pratique en puisse tirer parti.

N° 143. — Sur les combinaisons des matières colorantes acides à chromophore basique avec la fuchsine; par M. A. SEYEWETZ.

J'ai déterminé dans une étude précédente (2) la composition des combinaisons des divers types de matières colorantes acides à

(1) M. Cazeneuve, dans une note spéciale, a récemment appelé l'attention sur ce violet caractéristique des sels de mercure.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 618; 1900.

chromophore acide avec un type unique de colorant basique bien cristallisé la fuchsine.

Dans le présent travail, j'ai recherché dans les colorants à fonction acide auxquels cette fonction est conférée par substitution de groupements sulfoniques, l'influence de ces derniers sur la composition des combinaisons qu'ils donnent avec le colorant basique que j'ai choisi pour type, la fuchsine.

J'ai divisé l'étude de ces combinaisons en quatre groupes principaux :

1° Combinaisons des colorants azoïques sulfoconjugués avec la fuchsine ;

2° Combinaisons des colorants dérivés de la rosaniline sulfoconjugués avec la fuchsine ;

3° Combinaisons des colorants dérivés sulfoconjugués des azines, avec la fuchsine ;

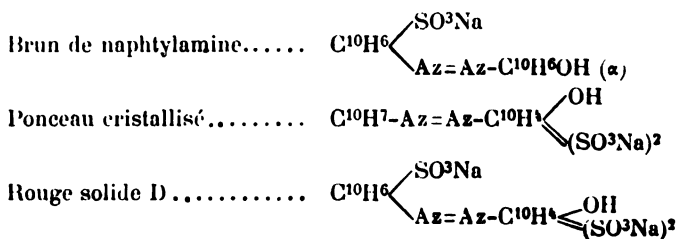
4° Combinaisons des colorants thiazoliques et azothiazoliques sulfoconjugués avec la fuchsine.

I. — Colorants azoïques sulfoconjugués.

Dans ce groupe de colorants acides, j'ai examiné d'une part l'influence du nombre de groupes sulfonés substitués dans une même molécule d'un colorant azoïque sur la composition de sa combinaison avec la fuchsine, d'autre part, l'influence des autres groupements acides ou basiques qui se trouvent substitués en même temps que le groupe sulfonique. Enfin, pour des substitutions identiques, j'ai étudié l'influence du degré de condensation de la molécule aromatique.

a) Influence du nombre de groupements sulfoniques.

Pour rechercher l'influence du nombre de groupements sulfoniques dans les colorants azoïques sulfonés sur la composition des combinaisons qu'ils donnent avec la fuchsine, j'ai examiné les combinaisons obtenues avec les colorants acides suivants :



Les combinaisons avec la fuchsine de ces matières colorantes et de toutes celles que nous décrirons plus loin ont été obtenues comme celles que nous avons préparées à partir des colorants à chromophore acide et de la fuchsine, c'est-à-dire en versant l'une dans l'autre des solutions titrées de colorant acide dans le colorant basique ou vice versa, après avoir déterminé par tâtonnement les quantités respectives des deux solutions nécessaires pour n'avoir excès ni de l'un ni de l'autre des réactifs. J'ai remarqué que si, dans les colorants précédents à l'état d'acides libres, on n'ajoute que la quantité d'alcali juste nécessaire pour salifier les groupes sulfoniques, ces colorants se combinent avec un nombre de molécules de fuchsine correspondant au nombre de groupes sulfoniques qu'ils renferment. Ainsi :

1 mol. de brun de naphtylamine se combine à 1 mol. de fuchsine.

1 mol. de ponceau cristallisé se combine à 2 mol. de fuchsine.

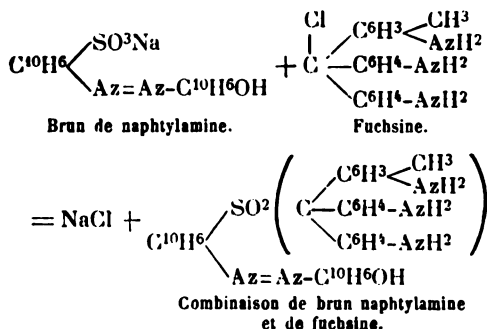
1 mol. de rouge solide D se combine à 3 mol. de fuchsine.

Si l'on ajoute la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les oxhydriles, on obtient avec le *brun de naphtylamine* seulement une nouvelle combinaison renfermant 1 molécule de brun de naphtylamine pour 2 molécules de fuchsine.

Les autres couleurs, ponceau cristallisé et rouge solide D ne donnent pas dans ce cas de nouvelles combinaisons.

Il est à remarquer que dans la première matière colorante le groupe oxhydrile est substitué dans un autre noyau aromatique que le groupe sulfonique. Nous verrons plus loin que cette observation est confirmée par la composition d'autres combinaisons.

La réaction équimoléculaire peut être représentée avec le brun de naphtylamine, par exemple, par l'équation suivante :



La composition de ces combinaisons a été déterminée d'une part

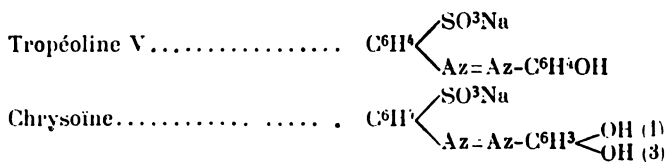
d'après les proportions relatives des solutions titrées des colorants nécessaires pour avoir une précipitation complète, d'autre part d'après le poids total de combinaison obtenue, enfin pour l'une d'elles, le Ponceau cristallisé, j'ai confirmé les résultats précédents par un dosage de soufre.

Combinaison de ponceau cristallisé et de fuchsine.

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de ponceau et 2 mol. de fuchsine.
Soufre 0/0	5.75	6.03

b) Influence des oxhydriles pour un même nombre de groupes sulfoniques.

Je me suis limité à l'étude des combinaisons renfermant seulement deux groupes oxhydriles, car, dès qu'on fait réagir un phénol triatomique sur un dérivé diazoïque, plusieurs molécules de celui-ci se copulent à une seule molécule de phénol et le composé azoïque obtenu n'est plus comparable à ceux préparés avec les phénols mono et diatomiques. Les matières colorantes dont j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :



Chacune de ces matières colorantes est susceptible de donner avec la fuchsine deux combinaisons renfermant : l'une, 1 molécule de tropéoline V ou de chrysoïne pour 1 molécule de fuchsine, l'autre 1 molécule de tropéoline V ou de chrysoïne pour 2 molécules de fuchsine.

Les combinaisons équimoléculaires prennent naissance lorsqu'il n'y a qu'une quantité d'alcali juste suffisante pour saturer l'un des groupes ayant des propriétés acides. Les combinaisons avec 2 molécules de fuchsine se forment lorsque la matière réagissante renferme une quantité d'alcali juste suffisante ou même en excès pour saturer deux des groupes ayant des propriétés acides. Avec la chrysoïne, malgré la présence des deux oxhydriles, on ne peut pas, même avec un excès d'alcali, combiner plus de deux molécules de

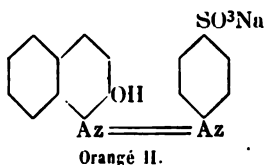
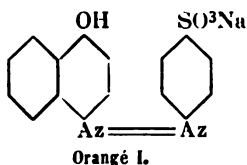
fuchsine pour une de tropéoline. On voit que, de même que dans le cas précédent, ces deux colorants dans lesquels on peut salifier la fonction oxhydrile, en même temps qu'un groupe sulfonique, renferment leurs groupes oxhydriles dans un noyau aromatique différent de celui où est substitué le groupe sulfonique.

On peut remarquer d'autre part que, malgré la présence dans la chrysoïne de plusieurs oxhydriles, il n'y en a qu'un qui paraît réagir quel que soit le degré d'alcalinité de la liqueur.

Ces résultats ont été déduits d'une part des proportions relatives des solutions titrées des colorants purs employés, d'autre part du poids de combinaison recueillie; enfin, pour la chrysoïne ces résultats ont été confirmés pour la combinaison de 1 molécule de chrysoïne avec 2 molécules de fuchsine par un dosage de soufre :

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de chrysoïne. et 2 mol. de fuchsine.
Soufre 0/0.....	4.42	3.57

Afin de voir l'influence de la position de l'oxhydrile par rapport au groupe $Az = Az$ et vérifier si le voisinage ou l'éloignement de l'oxhydrile par rapport à ce groupe a une influence sur la salification, j'ai formé comparativement les combinaisons avec la fuchsine des colorants acides suivants :



J'ai constaté que chacune de ces deux matières colorantes donne deux combinaisons avec la fuchsine renfermant : l'une, 1 molécule d'orangé I ou d'orangé II pour 1 molécule de fuchsine; l'autre, 1 molécule d'orangé I ou d'orangé II pour 2 molécules de fuchsine.

Les premières combinaisons prennent naissance lorsqu'il y a la quantité d'alcali juste nécessaire pour saturer l'un des groupes à fonction acide, les autres se forment lorsqu'il y a le double de cette quantité d'alcali ou un excès. On voit donc que dans ces combinaisons encore, l'oxhydrile se trouve substitué dans un noyau différent de celui renfermant le groupe sulfonique et que la position de l'oxhydrile par rapport au groupe $Az - Az$ ne paraît pas avoir d'influence particulière sur la formation des combinaisons avec la fuchsine.

c) *Influence des diverses substitutions à caractère acide ou basique pour un même nombre de groupes sulfoniques et influence de plusieurs groupes azoïques.*

J'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine des colorants suivants qui renferment tous deux groupes sulfoniques, mais en outre, des substitutions acides ou basiques différentes et quelques-uns deux groupes azoïques.

Ponceau cristallisé.....	$C^{10}H^7-Az=Az-C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ (SO^3Na)^2 \end{cases}$
Chromotrope 2R.....	$C^6H^5-Az=Az-C^{10}H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ (SO^3Na)^2 \end{cases}$
Brun au chrome RR....	$OH-C^6H^2 \begin{cases} SO^3Na \\ SO^3Na \end{cases} Az=Az-C^6H^2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Jaune solide A.....	$C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ Az=Az-C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$
Jaune soleil.....	$\begin{matrix} CH-C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ Az \end{cases} \\ \\ CH-C^6H^4 \begin{cases} Az \\ SO^3Na \end{cases} \end{matrix} \begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}$
Grocéine brillante M....	$C^6H^4-Az=Az-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ OH \end{cases}$
Rouge Congo.....	$\begin{matrix} C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \\ \\ C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^5 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3Na \end{cases} \end{matrix}$
Noir diamine RO.....	$\begin{matrix} C^6H^3 \begin{cases} O-C^2H^5 \\ Az=Az-C^6H^2 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \\ SO^3Na \end{cases} \end{cases} \\ \\ C^6H^3 \begin{cases} Az=Az-C^6H^2 \begin{cases} SO^3Na \\ AzH^2 \\ OH \end{cases} \\ O-C^2H^5 \end{cases} \end{matrix}$

Voici les combinaisons que donnent ces matières colorantes avec la fuchsine suivant qu'il y a une quantité d'alcali juste suffisante pour saturer les groupes sulfoniques ou qu'il y en a un excès permettant de salifier les autres groupes à fonction acide.

COLORANTS combinés avec la fuchsine.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de colorant renfermant juste la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les groupes sulfoniques.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de colorant renfermant un excès d'alcali.
1 mol. ponceau cristallisé	2 mol. de fuchsine.	Même combinaison que sans excès d'alcali.
— chromotrope 2R	2 —	<i>Idem.</i>
— brun an chrome	2 —	3 mol. de fuchsine.
— jaune solide A	2 —	Même combinaison que sans excès d'alcali.
— jaune soleil	2 —	<i>Idem.</i>
— crocéine brillante M	2 —	<i>Idem.</i>
— rouge congo	2 —	<i>Idem.</i>
— noir diamine BO	2 —	<i>Idem.</i>

La composition de ces combinaisons résulte d'une part des volumes respectifs des solutions titrées de fuchsine et de ces colorants acides purs nécessaires pour avoir une précipitation complète, d'autre part du poids total des combinaisons recueillies. Enfin la composition d'une d'entre elles, le jaune solide A, avec la fuchsine a été confirmée par l'analyse centésimale

Combinaison de jaune solide A et de fuchsine.

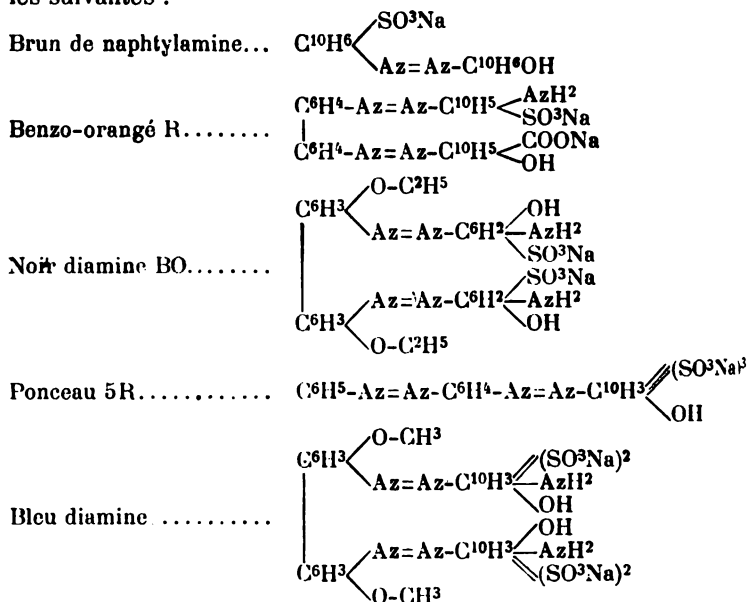
	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de jaune solide A et 2 mol. de fuchsine.
C O/O	64.72	65.00
H O/O	5.44	5.20
Az O/O	13.42	13.12
S O/O	6.89	6.66

On voit donc que, dans ces combinaisons, de même que dans les précédentes, on peut obtenir deux combinaisons différentes avec la fuchsine, lorsque les matières colorantes réagissantes renferment un ou plusieurs groupes oxydrides pourvu que ces groupes soient substitués dans un noyau différent de celui renfermant le ou les groupements sulfoniques.

Dans les premières de ces combinaisons, le nombre de molécules de fuchsine correspond au nombre de groupes sulfoniques ; dans les autres il n'y a qu'une molécule de fuchsine de plus, quel que soit le nombre d'oxydrides substitués dans le noyau différent de celui renfermant l'oxydride.

d) Influence du nombre de groupes sulfoniques pour des colorants acides de constitution notablement différente.

Les matières colorantes qui ont été combinées à la fuchsine sont les suivantes :



La composition de ces combinaisons, déterminée comme celle des précédentes et en outre pour le benzo-orangé R par le dosage de l'acide coloré, en dissolvant la fuchsine contenue dans la combinaison par l'acide chlorhydrique étendu m'a donné les résultats suivants déjà cités pour le brun de naphtylamine et le noir diamine BO.

COLORANTS combinés avec la fuchsine.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de colorant renfermant juste la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les groupes sulfoniques.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de fuchsine renfermant un excès d'alcali.
1 mol. brun de naphtylamine.....	1 mol. de fuchsine.	2 mol. de fuchsine.
benzo-orangé R.....	2	3
noir diamine BO.....	2	Même combinaison qu' sans excès d'alcali.
ponceau 5R.....	3	Idem.
bleu diamine.....	4	Idem.

Ces résultats montrent que si le groupe oxhydrile ne peut pas être salifié en présence du groupe sulfonique, quand on n'ajoute pas une quantité d'alcali suffisante pour saturer à la fois les groupes SO^3H et OH , il n'en est pas de même du groupe carboxyle qui paraît se salifier sans l'excès d'alcali. De plus, on voit comme précédemment que la fuchsine ne se fixe en présence de l'alcali sur l'oxhydrile que s'il est substitué dans un autre noyau que celui renfermant le groupe sulfonique. Enfin plusieurs groupes oxhydrides semblent se comporter, au point de vue de la salification par la fuchsine, comme un seul groupe oxhydrile.

II. — Dérivés sulfoconjugués du triphénylméthane (groupe de la rosaniline).

J'ai choisi des matières colorantes de constitution notablement différente les unes des autres, renfermant un nombre croissant de groupes sulfoniques substitués, afin d'établir si, comme dans la plupart des matières colorantes azoïques, c'est du nombre de groupes sulfoniques que dépend le nombre de molécules de fuchsine qui entre dans la combinaison. Voici les couleurs qui ont été combinées à la fuchsine

Bleu alcalin	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4-\text{AzH}-\text{C}^6\text{H}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{AzH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^3\text{Na} \end{cases}$
Violet acide 4 BN.....	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} [\text{C}^6\text{H}^4-\text{Az}(\text{CH}^3)^2] \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{Az} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^3\text{Na} \end{cases} \end{cases}$
Violet acide 6 B.....	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} (\text{C}^6\text{H}^4-\text{Az} \begin{cases} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^3\text{Na} \end{cases})^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{cases}$
Sulfofuchsine	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} (\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{cases})^2 \\ \text{C}^6\text{H}^2 \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{CH}^3 \end{cases} \end{cases}$

Les quantités respectives de solutions de matières colorantes pures nécessaires pour avoir une précipitation complète d'une part, le poids total de combinaison recueillie d'autre part montrent que :

- 1 mol. de bleu alcalin se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de violet acide 4 BN se combine à 2 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de violet acide 6 B se combine 3 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de sulfofuchsine se combine à 4 mol. de fuchsine.

Ces résultats ont été confirmés par la détermination de la composition de l'une d'elles, le bleu alcalin qui, à l'analyse, a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de bleu alcalin et 1 mol. de fuchsine.
C 0/0.....	75.38	75.00
H 0/0.....	5.80	5.60
Az 0/0.....	3.65	3.44

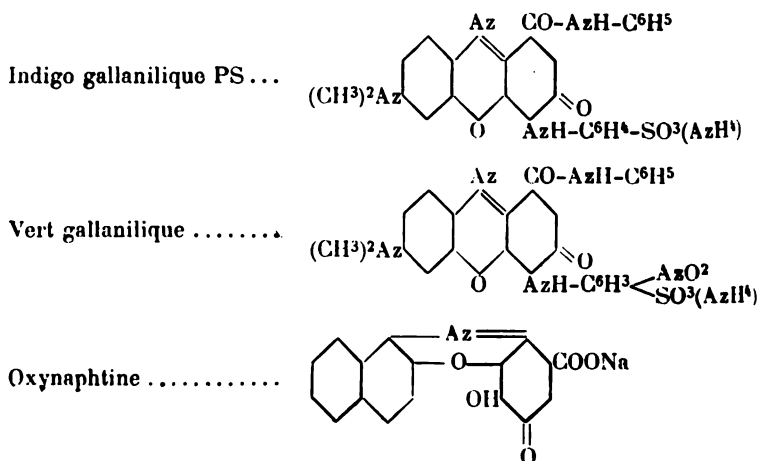
En résumé, on voit que dans ces combinaisons ce sont uniquement les groupes sulfoniques qui paraissent prendre part à la salification, la présence des autres groupements ne semble pas avoir une influence sur le nombre de molécules de fuchsine qui se combine à une molécule de colorant acide et la combinaison ayant toujours lieu à raison d'une molécule de fuchsine pour un groupe sulfonique.

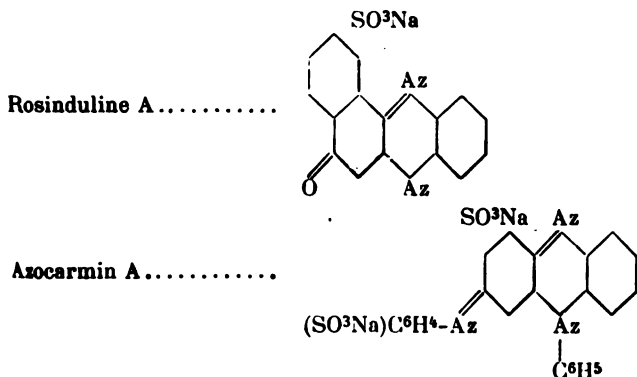
III. — *Dérivés sulfoniques ou carboxylés des couleurs dérivées de la quinone imide.*

C'est dans le groupe des oxazones et des safranines que j'ai choisi ces colorants.

Ceux dont j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :

Oxazones.



Azines safranines.

Voici la composition des combinaisons que forment ces matières colorantes avec la fuchsine.

- 1 mol. d'indigo gallanilique se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. vert gallanilique se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. oxynaphthine se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. rosinduline A se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. azocarmin A se combine à 2 mol. de fuchsine.

C'est de la quantité respective des solutions titrées des colorants employés d'une part, et du poids de combinaison recueillie d'autre part, que la composition de ces combinaisons a été déduite.

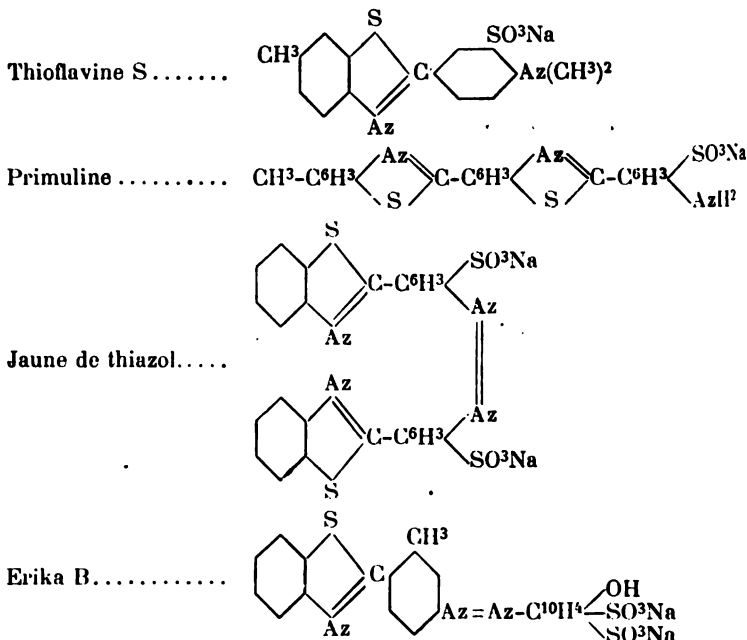
On voit donc que dans les deux oxazonés sulfonés que nous avons étudiés, c'est du nombre de groupements SO^3H que paraît dépendre le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide, les fonctions basiques substituées dans la molécule n'empêchant pas la salification du groupe SO^3H . De plus, une substitution nitrée faite dans le même noyau que celui renfermant le groupe SO^3H ne modifie pas le pouvoir salifiant puisque c'est toujours une seule molécule de fuchsine qui se combine.

Dans le cas de l'oxynaphthine, il n'y a pas de groupe sulfonique mais un carboxyle et un oxyhydrile. C'est encore une seule molécule de fuchsine qui se combine au colorant acide.

Avec les safranines également c'est le nombre de groupes sulfoniques substitués dans la molécule de colorant qui détermine le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide, puisque la rosinduline A qui ne renferme qu'un SO^3H fixe une molécule de fuchsine et l'azocarmin A qui renferme 2 SO^3H en fixe deux.

IV. — *Dérivés thiazoliques et azothiazoliques sulfonés.*

Les matières colorantes dérivées des bases thiazoliques rendues acides par sulfonation dont nous avons étudié les combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :



Ces matières colorantes donnent avec la fuchsine des combinaisons renfermant respectivement les proportions suivantes de colorant acide et de colorant basique

- 1 mol. thioflavine S pour 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. primuline pour 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. jaune thiazol pour 2 mol. de fuchsine.
- 1 mol. erika B pour 2 mol. de fuchsine.

Ces compositions résultent des volumes respectifs des solutions titrées des colorants purs nécessaires pour avoir une précipitation complète ainsi que du poids total de combinaison obtenu. En outre, le dosage des quantités de colorant acide que renferment les combinaisons de primuline, jaune de thiazol et erika B, en enlevant la fuchsine par lavage à l'eau chlorhydrique, a confirmé ces résultats.

Enfin un dosage de soufre a été fait dans la combinaison de thioflavine S et de fuchsine

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de thioflavine S et 1 mol. de fuchsine.
Soufre 0/0	9.44	9.86

On voit donc que dans toutes ces combinaisons des bases thiazoliques avec la fuchsine, c'est exclusivement du nombre de groupes sulfoniques substitués que dépend le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide sans que les autres groupements basiques ne semblent avoir d'influence.

Conclusions.

En résumé, l'étude de la composition des combinaisons des matières colorantes avec la fuchsine nous conduit vraisemblablement aux conclusions suivantes :

1° Parmi les couleurs acides à chromophore acide renforcé ou atténué par substitution de groupements basiques ou acides, les matières colorantes nitrées, les couleurs dérivées des quinones oximes, les oxycétones et les oxyquinones paraissent se combiner avec la fuchsine en proportion équimoléculaires quel que soit pour les premières, le nombre de groupes NO^2 ou OH substitués dans la molécule, pour les deuxièmes le nombre de groupes quinone-oxime et pour les oxycétones, ainsi que pour les oxyquinones le nombre d'oxyhydriles.

En outre, dans les dérivés nitrés, la présence du groupe SO^3H paraît ne pas détruire le pouvoir salifiant de l'oxyhydrile pour la fuchsine, mais le renforcer, puisque nous avons vu que le jaune naphthol S se combine à deux molécules de fuchsine. Par contre, dans les oxyquinones le groupe sulfonique semble détruire le pouvoir salifiant des oxyhydriles, puisque l'alizarine S ne se combine qu'à une molécule de fuchsine.

Les dérivés du triphénylméthane du type de l'acide rosolique se combinent également avec la fuchsine en proportions équimoléculaires, dans le cas où il n'y a que des substitutions hydroxylées. S'il y a en même temps que ces dernières des substitutions carboxylées, c'est du nombre de ces groupes COOH que paraît dépendre le nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combinaison.

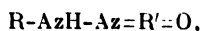
Avec les phtaléïnes, les combinaisons semblent se former à raison de deux molécules de fuchsine pour une de phtaléïne que celle-ci présente ou non des substitutions bromées ou iodées.

2° Parmi les couleurs acides à chromophore basique rendues acides par substitution de groupements acides, telles que les

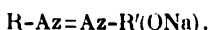
couleurs azoïques sulfonées, les dérivés sulfoconjugués du triphénylméthane, les dérivés sulfoniques ou carboxylés de la quinone imide et les dérivés thiazoliques et azothiazoliques sulfonés, le nombre de molécules de fuchsine qui entrent dans la combinaison paraît dépendre uniquement du nombre de groupes sulfoniques que renferme la couleur.

Dans les dérivés azoïques sulfonés renfermant des oxhydriles, on peut en dehors de la combinaison résultant de la salification des groupes sulfoniques, en obtenir une deuxième renfermant une molécule de fuchsine de plus, qu'il y ait un seul ou plusieurs groupes oxhydriles, pourvu que d'une part on ait ajouté une quantité d'alcali suffisante pour les salifier, d'autre part qu'ils se trouvent substitués dans un noyau différent de celui renfermant les groupes SO^3H .

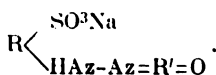
La nécessité d'ajouter de l'alcali à la matière colorante pour que l'oxhydrile réagisse pourrait s'expliquer en admettant que le groupe OH ne peut pas réagir sur la fuchsine, car HCl mis en liberté décomposerait la combinaison, tandis qu'à l'état de sel de sodium l'acide chlorhydrique serait neutralisé et la rosaniline libre réagirait sur l'acide de la matière colorante. On peut encore rapprocher ces résultats des hypothèses de Farmer et Hantzsch (1) sur la constitution des composés oxyazoïques. Ces auteurs admettent que les oxyazoïques possèdent la forme quinonique générale suivante :



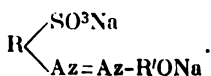
tandis que leurs sels sont des dérivés phénoliques de la forme



Les colorants oxyazoïques sulfoconjugués réagissant sur 1 molécule de fuchsine salifieraient donc seulement le groupe SO^3Na , tandis qu'en présence de l'alcali, 2 molécules se fixeraient parce que dans le premier cas le composé oxyazoïque répond à la formule générale



tandis que dans le deuxième cette formule devient :



(Ecole de chimie industrielle de Lyon.)

(1) *Berichte*, t. 32, p. 3089; 1899.

N° 144. — Sur la barbaloine ; par M. E. LÉGER.

Selon Klunge (1) la barbaloine se distinguerait des autres aloïnes par la réaction suivante qui porte son nom.

Si, à une solution aqueuse étendue de barbaloine, on ajoute du sulfate de cuivre et du NaCl, on obtient une coloration rouge cerise qui s'accroît lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution ou lorsqu'on la chauffe. J'ai constaté que cette réaction diminue d'intensité au fur et à mesure que l'on multiplie les cristallisations ; et, après 7 cristallisations dans l'alcool méthylique opérées avec 10 cc. de solvant pour 1 gr. d'aloïne déjà purifiée par 2 à 3 cristallisations dans l'alcool méthylique, le produit ne donne plus la réaction de Klunge. J'opérais chaque fois avec une solution de 0^{gr},05 d'aloïne dans 10 cc. d'eau additionnée d'une goutte de solution saturée de sulfate de cuivre à laquelle j'ajoutais 1^{gr},50 de NaCl et 3 cc. d'alcool. On obtient ainsi avec le produit des 7 cristallisations une gamme de coloration descendante qui va du rouge cerise au jaune pur. Par contre, l'isobarbaloine (voir plus loin) soumise à cette réaction, donne, même avec des traces de matière, une coloration rouge violacée très intense. Ceci montre clairement que la réaction de Klunge appartient à l'isobarbaloine et non pas à la barbaloine. Il ressort également de ce qui précède que la barbaloine peut, quoique difficilement, être séparée de l'isobarbaloine par cristallisation dans l'alcool méthylique.

Cette opération n'est cependant pas à recommander, car le rendement qu'elle fournit est très faible. Parti de 63 gr. d'aloïne, je n'ai obtenu, en effet, qu'une proportion de barbaloine pure un peu inférieure à 2 gr.

On obtiendra de meilleurs résultats en utilisant la réaction de Klunge elle-même et en se basant sur ce fait que les deux aloïnes, bien que toutes deux oxydables par le réactif de Klunge, le sont à des degrés différents. En pratique, ce sera toujours l'isobarbaloine qui disparaîtra la première.

On dissout 10 gr. de barbaloine, cristallisée deux à trois fois dans l'alcool méthylique et souillée encore d'isobarbaloine, dans 100 cc. d'eau avec 15 gr. de NaCl pur ; on chauffe au bain-marie et l'on ajoute 5 cc. d'une solution saturée de sulfate de cuivre. Le liquide prend une belle couleur rouge. Après 10 minutes, on laisse refroidir et l'on recueille les cristaux. Une deuxième et même une

(1) *Schweizerische Wochenschrift für Ch. und Pharm.*, t. 21, p. 1.

troisième opération pratiquées comme la première sont souvent nécessaires pour obtenir une aloïne ne se colorant plus par le réactif de Klunge. La matière, après dessiccation à l'air, est purifiée par cristallisation dans l'alcool méthylique.

La barbaloine pure n'a plus les mêmes caractères que le produit souillé d'isobarbaloine. Sa couleur est d'un jaune plus pâle. Naturellement, elle ne se colore pas en rouge par le réactif de Klunge. Elle ne se colore pas davantage par AzO^3H froid ; la coloration rouge ne se produit qu'à chaud. Son dérivé trichloré (1), qui cristallise aussi en prismes clinorhombiques présente des angles différents.

En effet, M. Wyruboff a trouvé :

$$1,5242 : 1 : 1,403.$$

L'angle $\text{ph}' = 97^\circ$ avec les faces $p, h', m, b1/2, a 1/2$.

L'ancienne barbaloine possédait des formes très voisines avec

$$1,5448 : 1 : 1,3860,$$

mais l'angle ph' était de $99^\circ, 20'$ et, par conséquent tous les angles étaient fort différents (M. Wyruboff).

La triacétyltrichlorobarbaloine pure fond à $164^\circ, 8$ au lieu de $152-153^\circ$ point de fusion du corps souillé d'isobarbaloine. Ces faits montrent avec quelle ténacité l'isobarbaloine est retenue par la barbaloine puisqu'elle accompagne cette dernière même dans son dérivé chloré et dans le dérivé acétylé de celui-ci. Nous verrons plus loin que, réciproquement, l'isobarbaloine et ses dérivés peuvent retenir avec non moins d'énergie de petites quantités de barbaloine.

Tribromobarbaloine $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Br}^3\text{O}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$. — J'ai dit [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 669, note 1] que le précipité jaune formé par l'eau bromée dans la solution aqueuse de barbaloine n'est pas cristallisable. En réalité, il se dépose de l'alcool à 60 pour 100 en aiguilles jaunes feutrées (trouvé Br, 41,81 ; H^2O , 8,08 ; calculé pour Br^3 , 43,09 ; pour $3\text{H}^2\text{O}$, 8,83). Ce corps diffère par son aspect, sa solubilité dans l'alcool à 90 pour 100 et son état d'hydratation du corps décrit jusqu'ici sous ce nom, corps que j'ai montré n'être autre chose que la tribromisobarbaloine.

Aloémodine $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^5$. — Quand on prépare les aloïnes par le procédé que j'ai indiqué (*loc. cit.*) les liqueurs mères renferment encore des aloïnes que l'on peut extraire en étendant le produit

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 672.

d'alcool méthylique et agitant avec du chloroforme. Le mélange chloroformique dissout bien les alcônes, tandis que le chloroforme pur enlèverait très peu de matière. En distillant la solution chloroformique, on obtient un résidu sirupeux qui se change peu à peu en une abondante cristallisation d'aloïnes.

Dans ce cas, la matière est d'un jaune tirant sur l'orangé, elle renferme non seulement la barbaloïne et l'isobarbaloïne mais aussi un corps isomère de l'émodyne de la rhubarbe.

Cette aloémodine, dont la présence dans l'aloës des Barbades a été signalée par MM. A. Tschirch (1) et O.-A. Oesterle, peut être obtenue de la façon suivante :

Le mélange desséché et pulvérisé des aloïnes et de l'aloémodine est lixivié par une très grande quantité de chloroforme pur. Ce dissolvant enlève surtout l'émodyne ; on distille le chloroforme et le résidu rouge orangé est chauffé avec un peu d'alcool méthylique. On filtre chaud. L'émodyne reste sur le filtre tandis que la solution contient surtout des aloïnes. On reprend l'émodyne brute par un très grand volume d'alcool méthylique bouillant. On distille la solution à moitié ; et, par un refroidissement lent on obtient l'aloémodine en longues aiguilles jaune orangé, présentant tous les caractères indiqués par les auteurs sus-nommés, ainsi que le point de fusion 224° (corrigé) (2).

N° 145. — Sur l'isobarbaloïne ; par M. E. LÉGER.

Ce nouveau corps dont j'ai déjà signalé l'existence dans l'aloës des Barbades où il accompagne la barbaloïne (3), se trouve dans les dernières fractions de la cristallisation du mélange des aloïnes. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique. Pour bien opérer la séparation des aloïnes, il ne faut pas prendre des solutions trop concentrées. On sépare d'abord des cristaux de barbaloïne plus ou moins mélangés d'isobarbaloïne. Ceux-ci forment de longues aiguilles transparentes quand elles sont mouillées par le dissolvant. En concentrant peu à peu la liqueur mère, il arrive un moment où la cristallisation, au lieu de solidifier le liquide, se dépose au fond et sur les parois du vase en croûtes jaunes opaques formées de mammelons. Dans certains cas, les deux formes de cristaux : aiguilles transparentes et mammelons opaques, peuvent coexister dans la même liqueur.

(1) *Berichte der pharm. Gesell.*, t. 8, p. 174.

(2) *Arch. d. Pharm.*, t. 237, 81.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 639.

Les mêmes cristaux mammelonnés, cristallisés plusieurs fois dans l'alcool méthylique, donnent l'isobarbaloïne. Celle-ci n'est jamais complètement pure. Elle renferme toujours une petite quantité de barbaloïne, comme nous le verrons tout à l'heure.

Examinés au microscope, les groupes mammelonnés apparaissent comme formés par une agglomération de lamelles microscopiques allongées et tronquées. Ce corps répond à la formule $C^{16}H^{16}O^7$, c'est donc un isomère de la barbaloïne. L'analyse du corps, séché dans le vide sulfurique, a donné, trouvé : C, 60.20 et 59.79 ; H, 5.61 et 5.07 — calculé : C, 60 ; H, 5.

L'isobarbaloïne cristallise de l'alcool méthylique avec $3H^2O$ (trouvé H^2O , 14.70 et 14.20 ; calculé pour $3H^2O$, 14.43 ; dessiccation dans le vide sulfurique).

Dans le but de voir si l'isobarbaloïne cristallisée dans l'alcool méthylique retenait de l'eau ou de l'alcool de cristallisation, j'ai fait la combustion du corps non desséché. Celle-ci a donné : C, 52.13 ; H, 5.79.

La théorie pour $C^{16}H^{16}O^7 + 3H^2O$ exige : C, 51.33 ; H, 5.87. Je crois devoir attribuer la différence en plus sur C et celle en moins sur H à ce que le corps serait légèrement efflorescent, l'analyse ayant été faite avec un produit préparé depuis plusieurs semaines.

La présence d'une molécule CH^4O de cristallisation exigerait du reste : C, 57.95 et H, 5.68 avec une perte de poids, après dessiccation de 9.99 0/0, chiffres très éloignés de ceux que fournit l'expérience.

L'isobarbaloïne cristallise dans l'eau avec $2H^2O$ seulement (trouvé, 11.34 ; 11.04, calculé, 10.11). Les cristaux forment de petites aiguilles prismatiques jaune pâle, peu solubles à froid, beaucoup plus à chaud. Traitée par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine (*Bull. Soc. Chim.*, loc. cit.), l'isobarbaloïne donne un dérivé dibenzoylé $C^{16}H^{14}(C^7H^5O)^2O^7$ (trouvé C, 67.77 et 67.54) calculé C, 68.18 ; H = 4.54 qui ressemble complètement à la dibenzoylbarbaloïne et a les mêmes propriétés.

L'isobarbaloïne peut échanger 3 H contre 3 Cl ou 3 Br, ce qui donne :

1° La trichlorisobarbaloïne $C^{16}H^{13}Cl^3O^7 + 4H^2O$, qui se prépare comme la trichlorobarbaloïne et cristallise de l'alcool à 90° en aiguilles prismatiques jaunes et brillantes (trouvé : C, 45.33 ; H, 3.76 ; Cl, 25.22 — calculé : C, 45.34 ; H, 3.07 ; Cl, 25.28).

La matière séchée dans le vide sulfurique perd 14.42 et 14.18 0/0 ; calculé pour $4H^2O$, 14.53.

La trichlorisobarbaloïne, chauffée une demi-heure en tubes

scellés avec un excès de chlorure d'acétyle, donne un dérivé acétylé qui cristallise dans de faibles quantités d'alcool méthylique en très petites lamelles groupées en sphères. Cependant, si l'on multiplie les cristallisations dans l'alcool méthylique, en employant un volume relativement considérable de dissolvant, on arrive à extraire du produit brut, en plus d'une matière amorphe abondante, des lamelles minces quadratiques, semblables à celles de la triacétyltrichlorobarbaloïne mais fondant à 158-159° au lieu de 164-165°. Malgré cette différence, il se pourrait que ces lamelles fussent formées en majeure partie de triacétyltrichlorobarbaloïne. Il faudrait, dans ce cas, admettre que la trichlorisobarbaloïne d'où l'on est parti renfermait de la trichlorobarbaloïne et que l'isobarbaloïne elle-même était souillée d'un peu de barbaloïne, toutes choses qui paraissent au moins vraisemblables. Quoi qu'il en soit, l'isobarbaloïne se distingue de la barbaloïne par ce fait qu'elle est beaucoup plus oxydable que la barbaloïne. C'est ainsi qu'une trace de matière donne avec Azo^3H froid une belle coloration rouge. L'isobarbaloïne donne également avec le réactif de Klunge (voir *Soc. Chim. Barbaloïne*), une coloration rouge violacée. J'ai montré que cette réaction avait été rapportée, à tort, par Klunge à la barbaloïne.

2° La *tribromisobarbaloïne*, qui n'est autre chose que le corps décrit jusqu'ici sous le nom de tribromobarbaloïne.

L'isobarbaloïne, comme la barbaloïne, se rattache à l'anthracène. Traitée par AzO^3H selon Tilden (*Chem. News.*, t. 25, p. 344), elle fournit, en effet, un corps qui présente les caractères de l'acide chrysammique (faible solubilité dans l'eau de l'acide et du sel de potassium, coloration rouge de la solution aqueuse bouillante, laquelle devient bleue par les sulfures alcalins).

N° 146. — Sur les aloïnes de l'aloès de Natal; par M. E. LÉGER.

J'ai étudié antérieurement les aloïnes de l'aloès des Barbades (1), c'est-à-dire la barbaloïne et une aloïne nouvelle que j'ai décrite sous le nom d'isobarbaloïne. Je m'occuperai ici de deux principes cristallisés que j'ai retirés de l'aloès de Natal : la nataloïne, déjà connue, et une autre aloïne qui diffère de celle-ci par CH^2 en moins et que je nommerai, à cause de cela, homonataloïne.

Préparation. — L'aloès qui m'a servi à préparer ces corps avait une coloration noire légèrement verdâtre et un aspect luisant. Sa

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 638 et les deux précédents mémoires.

poudre, épuisée à froid par l'acétone, donne une portion soluble ne renfermant guère que des résines, tandis que la nataloïne et l'homonataloïne se trouvent dans le résidu insoluble. Celui-ci, traité par l'alcool méthylique bouillant, fournit, en dehors d'un résidu insoluble, une dissolution qui abandonne par refroidissement des cristaux jaunes lamelleux.

Si l'on soumet ces derniers à des cristallisations fractionnées dans l'alcool méthylique bouillant, on sépare un produit, le moins soluble, en croûtes cristallines jaunes et dures formées surtout d'homonataloïne; quant au composé le plus soluble, il est formé de lamelles courtes d'un jaune plus pâle, solidifiant toute la masse. Ce composé n'est autre chose que la nataloïne. On purifie ces deux aloïnes par des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique. Elles cristallisent toutes les deux anhydres. J'ajouterai, enfin, que l'aloès examiné renfermait surtout de l'homonataloïne.

Nataloïne $C^{16}H^{18}O^7$. — L'aloès de Natal n'existe pas dans le commerce, c'est tout à fait par hasard que j'ai pu me procurer l'échantillon qui a servi à mes recherches; on conçoit donc que la nataloïne, matière très rare, ait été peu étudiée jusqu'ici. J'ai cru devoir reprendre l'étude de cette aloïne, cherchant d'abord à en établir exactement la composition chimique.

De toutes les formules qui ont été proposées pour représenter la nataloïne, trois s'accordent avec les données analytiques : $C^{34}H^{38}O^{15}$ (Flückiger); $C^{25}H^{28}O^{11}$ (Tilden); $C^{16}H^{18}O^7$ (Rochleder).

La dernière formule s'accorde au mieux avec mes analyses (trouvée : C, 59,33 et 59,46; H, 5,78 et 5,89 — calculé : C, 59,62; H, 5,59).

Elle a l'avantage de montrer l'analogie étroite qui existe entre ce corps et la barbaloïne.

La nataloïne est moins soluble dans l'alcool méthylique que la barbaloïne. Elle est presque insoluble dans l'eau, même à l'ébullition ou dans l'éther. Sa stabilité, en présence des alcalis, est aussi un peu plus grande, mais elle présente le caractère phénolique de la barbaloïne. C'est ainsi qu'elle ne se dissout que dans les alcalis caustiques; ces solutions étant précipitées par CO^2 avec mise en liberté de nataloïne. Elle se dissout également dans AzH^3 et dans la pyridine. Les acides HCl et HBr la dissolvent moins facilement que la barbaloïne; avec l'acide acétique, la solution ne se fait bien qu'en chauffant.

Action des chlorures d'acides. — Avec le chlorure d'acétyle seul, Tilden puis, après lui, Grœnwold, ont obtenu une acétylnataloïne cristallisée en octaèdres et en lamelles. J'ai répété ces expériences

et j'ai constaté que les cristaux signalés par les deux auteurs précédents ne représentent qu'une faible portion du produit de la réaction, la plus grande partie étant représentée par une matière jaune amorphe très soluble dans l'éther. L'emploi du chlorure d'acétyle convient mal, du reste, pour la détermination du nombre de groupes OH que la nataloïne peut renfermer, car il y a trop peu de différence entre la teneur en carbone des divers dérivés acétylés que l'on peut supposer exister. Il n'en est pas de même si l'on a recours au chlorure de benzoyle. On obtient ainsi deux dérivés différents selon qu'on opère au sein de la pyridine ou que l'on traite directement la nataloïne par le chlorure d'acide.

La tribenzoylnataloïne $C^{16}H^{15}(C^7H^5O)^3O^7$ (trouvé : C, 69,53 et 69,37; H, 4,96 et 4,82 — calculé : C, 70,03; H, 4,73) s'obtient par l'action de C^7H^5OCl sur la nataloïne en solution dans la pyridine. Sa solution étherée, séchée sur SO^4H^2 dans le vide partiel, forme une masse jaune boursoufflée, très soluble dans l'alcool et l'éther, dépourvue d'amertume, insoluble dans l'eau, les solutions alcalines diluées ou l'eau chargée de pyridine.

La tétrabenzoylnataloïne $C^{16}H^{14}(C^7H^5O)^4O^7$ (trouvé : C, 70,93; H, 4,94 — calculé : C, 71,54; H, 4,60) s'obtient en chauffant en tubes scellés une demi-heure à 100° la tribenzoylnataloïne avec un excès de C^7H^5OCl . Le produit est purifié en additionnant sa solution étherée d'éther de pétrole jusqu'à ce que la solution ait pris une coloration jaune pure.

Par évaporation, on obtient un résidu que l'on reprend par l'alcool absolu chaud. Par refroidissement, on obtient le dérivé benzoylé en grains jaunâtres non cristallins. La nataloïne, traitée directement, fournit le même corps, mais trois heures de chauffe sont nécessaires.

On voit donc que la nataloïne renferme 4OH au lieu de 3OH qui existent dans la barbaloïne.

Homonataloïne $C^{15}H^{16}O^7$ (trouvé : C, 58,68 et 58,72; H, 5,75 et 5,76 — cristallisation dans l'acétone : C, 58,67; H, 5,68 — calculé : C, 58,44; H, 5,19). — Ce corps se dépose de l'alcool méthylique en masses jaunes mamelonnées formées de lamelles anhydres ou de l'acétone à 20 0/0 d'eau en lamelles jaunes isolées qui apparaissent après distillation de la plus grande partie de l'acétone. Son dérivé acétylé est amorphe, très soluble dans l'éther; il est obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'homonataloïne dissoute dans la pyridine. Le chlorure de benzoyle donne les deux dérivés suivants qui se préparent comme les

dérivés correspondants de la nataloïne et ont même apparence et mêmes propriétés : la tribenzoylhomonataloïne $C^{15}H^{13}(C^7H^5O)^3O^7$ (trouvé : C, 69,61 ; H, 5,42 — calculé C, 69,67 ; H, 4,51) et la tétrabenzoylhomonataloïne $C^{15}H^{13}(C^7H^5O)^4O^7$ (trouvé : C, 71,35 ; H, 4,92 — calculé : C, 71,27 ; H, 4,42) qui se dépose de l'alcool absolu en grains rouge brique.

L'homonataloïne ne renferme donc, comme la nataloïne, que 4OH. On ne saurait, par conséquent, considérer la nataloïne, qui renferme un groupe OCH^3 , comme l'éther méthylique de l'homonataloïne.

Les réactions suivantes qui sont communes aux deux aloïnes que nous venons de décrire permettent de les distinguer de la barbaloïne et de l'isobarbaloïne.

1° La solution sulfurique additionnée d'un grain de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potassium prend une belle coloration verte ;

2° Si à la solution sodique, on ajoute un grain de persulfate d'ammoniaque, il se produit peu à peu une coloration violette. La matière colorante teint la soie en lilas, mais ne se fixe pas sur le coton mordancé.

N° 147. — Sur les aloïnes de l'aloès du Cap ; par M. E. LÉGER.

En 1851, Th. et H. Smith (1) retirèrent de l'aloès du Cap, une petite quantité d'une matière cristalline qu'ils considérèrent comme une aloïne mais qui ne fut pas étudiée davantage. L'existence de cette *capaloïne* fut niée par Ch. Pflenge (2) et par Branson (3). En 1880, Treumann (4) prépara de nouveau la capaloïne et lui donna la formule $C^{46}H^{36}O^{20}$. Enfin, en 1898, M. Tschirch (5) confirma à nouveau l'existence de cette capaloïne.

Le principe cristallisé de l'aloès du Cap ne peut être obtenu par les méthodes que j'ai indiquées pour le traitement des aloès des Barbades ou du Natal.

Voici comment il convient d'opérer :

(1) *Pharm. journ. and Trans.*, 1851, p. 25.

(2) *American journ. of pharm.*, 1884, p. 507.

(3) *Pharm. journ. and Trans.* (3), t. 9, p. 716.

(4) *Thèse Dorpat*, 1880.

(5) *Schweizerische Wochenschrift für Ch. und Pharm.*, t. 36, p. 451.

Un kilogr. d'aloès du Cap est mis à macérer avec 1.000 cc. l'alcool méthylique. Après 2 à 3 jours, surtout si l'on a eu soin l'agiter, la solution du produit est obtenue. On chauffe à 50-60° et on ajoute peu à peu 5.500 cc. de chloroforme sec; on agite vivement et on laisse le tout en repos pendant 24 heures dans un en-noir à robinet fermé par une plaque de verre.

Le produit s'est alors séparé en deux couches; une couche supérieure noir verdâtre et une couche inférieure couleur vin de Madère. Cette dernière renferme les aloïnes en solution dans un mélange le chloroforme et d'alcool méthylique. On la soutire et on chasse par distillation au bain-marie toute la partie du dissolvant susceptible de passer à cette température.

Le liquide distillé est agité à nouveau avec la partie de l'aloès restée insoluble et la solution chloroformique, distillée, donne une nouvelle quantité de produit; on répète une troisième fois ce traitement. On obtient ainsi une matière poisseuse brunâtre que l'on amène à consistance sirupeuse à l'aide d'un mélange à volumes égaux de chloroforme sec et d'alcool éthylique absolu. Après 5 à 6 jours d'exposition en lieu frais, surtout si l'on a eu soin d'amorcer la cristallisation avec quelques cristaux de barbaloine, le produit s'est pris en masse. On recueille les cristaux dans un entonnoir en porcelaine muni d'une plaque perforée recouverte d'un disque en flanelle. L'appareil étant placé au-dessus d'un vase conique à tubulure latérale, on fait un vide partiel, ce qui amène la séparation rapide des cristaux d'avec la liqueur mère sirupeuse. Enfin l'aloïne brute est purifiée par une cristallisation dans l'alcool absolu, suivie de deux à trois cristallisations dans l'alcool méthylique. Le rendement est voisin de 6 0/0.

Le produit ainsi obtenu présente tous les caractères de la barbaloine pure décrite page 786. Sa composition répond à la formule $C^{16}H^{10}O^7$ (trouvé : C, 60,15 et 59,86; H, 5,42 et 5,72 — calculé : C, 60; H, 5). Les cristaux déposés de l'alcool méthylique retiennent une molécule d'eau de cristallisation (trouvé : H^2O , 6,06, 5,93 et 5,35; calculé : H^2O , 5,32). Dans l'eau, cette aloïne cristallise avec $3H^2O$ (trouvé : H^2O , 12,55; calculé : 14,43). Son dérivé bromé $C^{16}H^{13}Br^3O^7 + 3H^2O$ ressemble complètement à la tribromobarbaloine (voir p. 786).

On l'obtient par le même procédé. Sa solubilité dans l'alcool fort est la même. (Trouvé : Br, 43,04; calculé : 43,09). Eau de crist. (trouvé : 8,58; calculé : 8,83).

Le dérivé chloré $C^{16}H^{13}Cl^3O^7 + 1\frac{1}{2}H^2O$ (trouvé : Cl, 24,46; H^2O , 5,40 — calculé : Cl, 25,14; H^2O , 5,99), cristallise de l'alcool

en prismes clinorhombiques. Séché à 125° , il perd $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux examinés par M. Wyruboff ont donné

$$1,5480 : 1 : 1,3944.$$

L'angle $ph^1 = 97^{\circ}.26'$.

Rappelons que la trichlorobarbaloïne pure exempte d'isobarbaloïne avait donné

$$1,5242 : 1 : 1,4031.$$

l'angle $ph^1 = 97^{\circ}$ avec les faces p , h' , m , $h^{1/2}$, à $1/2$ (M. Wyruboff).

Le dérivé triacétylé de la trichloraloïne de l'aloès du Cap est tout à fait identique à celui de la trichlorobarbaloïne. Il forme des lamelles minces quadratiques. Les deux corps fondent à $164-165^{\circ}$. Les cristaux sont anhydres dans les deux cas. (Trouvé : Cl, 18,52; calculé : 19,38).

Traitée par AzO^3H selon Tilden (*Chem. News*, t. 25, p. 344), l'aloïne de l'aloès du Cap donne, comme la barbaloïne, les acides : aloétique, chrysammique et picrique. Le premier de ces acides se dissout dans l'eau froide en donnant une liqueur rouge pourpre qui devient bleue quand on la chauffe avec les sulfures alcalins. La solution aqueuse donne avec AzO^3H un précipité jaune cristallisé transformable en acide chrysammique par l'action prolongée d' AzO^3H bouillant. L'acide chrysammique forme de petits prismes clinorhombiques jaunes brillants peu solubles dans l'eau froide. Il a été caractérisé par la faible solubilité de son sel de potassium dans l'eau froide. La solution bouillante de ce sel ou de l'acide qui est rouge pourpre devient bleue quand on y ajoute un sulfure alcalin. L'acide picrique a été reconnu, grâce au peu de solubilité et la forme des cristaux en aiguilles prismatiques jaunes de son sel de potassium.

Les aloïnes des aloès du Cap et des Barbades réduisent la liqueur de Fehling à chaud et la solution ammoniacale de nitrate d'argent à froid. Elles peuvent même développer l'image latente photographique; mais elles ne présentent aucun avantage sur les autres révélateurs et en particulier sur l'hydroquinone. Cependant, les papiers au gélatino-bromure développés aux aloïnes donnent des épreuves qui possèdent un ton jaune verdâtre atténué assez agréable d'aspect.

Ce qui précède permet de conclure que l'aloès du Cap renferme une aloïne identique à la barbaloïne de l'aloès des Barbades. Nous verrons prochainement que ce même aloès du Cap renferme une autre aloïne différente de celles que j'ai décrites jusqu'ici.

N° 148. — Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins portugais; par M. A. J. FERREIRA da SILVA.

Plusieurs vins portugais ont été récemment déclarés salicylés aux douanes du Brésil, du fait que l'analyse y accusait des *traces* d'acide salicylique. La pratique du salicylage n'est cependant pas usitée chez nous, ainsi que le démontrent les analyses faites dans mon laboratoire sur de nombreux vins du nord du Portugal.

A quoi bon, d'ailleurs, employer l'acide salicylique à doses manifestement insuffisantes pour conserver les vins?

Le fait était de nature à donner réflexion.

J'ai tenté, à ce sujet, diverses expériences sur quelques vins portugais de cette région, sur les vins dits « verts » de Minho (de Basto, de Monsao, etc.) et quelques échantillons préparés dans cette ville même, à l'égard desquels il ne pouvait s'élever le moindre doute au sujet de l'origine.

Je les ai traités, soit par la méthode officielle allemande (1) en opérant sur 50 cc. (pas plus) de vin acidulé que l'on agite avec un mélange à volumes égaux d'éther et d'éther de pétrole, soit avec 200 cc. de vin que l'on agite avec l'éther, en adoptant la méthode et le *modus faciendi* de Pellet-Grobert et Baudrimont (2), qui, depuis 1888 est un usage dans les laboratoires du Brésil.

La méthode allemande ne m'a jamais donné de coloration violette avec le perchlorure de fer, c'est dire que les résultats sont toujours restés négatifs; partant, la méthode est donc exacte et rigoureuse.

Par la méthode de Pellet-Grobert-Baudrimont, j'ai obtenu avec divers échantillons, soit une légère couleur rose, soit une couleur violet-rouge, que l'analyste non prévenu prendrait certainement comme indice de trace d'acide salicylique.

C'est donc une méthode qui peut amener à donner comme salicylés des vins parfaitement naturels, et partant erronée.

Il est par conséquent certain que l'on rencontre en petites quantités dans certains vins portugais une matière présentant beaucoup de ressemblance avec l'acide salicylique, que l'éther peut extraire en quantité suffisante pour donner avec le perchlorure de fer une coloration ressemblant à celle de l'acide salicylique, lorsqu'on opère sur un volume considérable de vin.

(1) *Moniteur scientifique*, 4^e série, t. 10, p. 897-898; 1896. — FRESSENIUS, *Zeit. anal. Ch.*, 1896, t. 35; *Ämtliche Verordnungen und Erlasse*, p. 22-23.

(2) CHEVALIER (E. et BAUDRIMONT (Er.), *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires*, 7^e édit., par le Dr L. Heret, t. 2. Paris, 1897, p. 253.

Le fait, nouveau pour les vins portugais, rend compte des résultats obtenus au Brésil et en donne la véritable explication. Il ne s'agit pas de vins salicylés, mais de vins contenant naturellement en petite proportion une matière ressemblant, dans les réactions, à l'acide salicylique.

Dans la réunion des chimistes allemands à Erlangen, le 16 et 17 mai 1890, M. le professeur Dr L. Medicus avait déjà observé un fait exactement semblable pour quelques vins de cépages autrichiens et allemands. Il pense, suivant des expériences directes, que le principe analogue à l'acide salicylique provient des rafles des grappes (1).

Quoi qu'il en soit, le fait a une grande importance analytique. Si, dans la recherche de l'acide salicylique au point de vue des falsifications, on adopte les méthodes de Pellet-Grobert-Baudrimont ou autre pour lesquelles on est tenu d'opérer sur un volume considérable de vin, on risque d'obtenir une réaction colorée, simulant faussement celle de l'acide salicylique, et l'on pourrait déclarer salicylés des vins qui ne le sont nullement.

Nous sommes donc d'accord avec le professeur Medicus pour conseiller que, dans la recherche de l'acide salicylique, on n'emploie pas plus de 50 cc. de vin, volume indiqué dans les méthodes officielles allemandes et autrichiennes.

La sensibilité de ce procédé étant supérieure $1/200000^*$, on pourra, d'après nos expériences, reconnaître parfaitement 5 mgr. d'acide salicylique par litre ou $0^{\text{gr}},5$ par hectolitre de vin, dose bien inférieure à celle qui est nécessaire pour la conservation du vin (3 à 8 gr. par hectolitre).

On peut donc être assuré que, par ce procédé on arrêtera la fraude, tout en ne commettant pas d'erreurs.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le poids atomique véritable du bore; G. HINRICHS (*C. R.*, t. 130, p. 1712; 18.6.1900). — Discussion du travail récent de M. H. Gautier sur le poids atomique du bore. G. ANDRÉ.

(1) *Bericht über die neunte Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der Angewandten Chemie in Erlangen*, am 16 und 17 mai 1890. Herausgegeben von Dr HILGER, E. LIST, R. KAYEER und Th. WEIGLE; Berlin, 1890, p. 42-48.

Etude de la viscosité du soufre aux températures supérieures à la température du maximum de viscosité; C. MALUS (*C. R.*, 130, p. 1708; 18.6.1900). — On a fait usage des notations régées suivantes :

S^1 , soufre maintenu dix minutes à 357° ; S^2 , soufre maintenu plus de 3 heures à 357° ; τ' , durée de séjour du soufre dans le bain de fusion; Δ , temps qu'exige la solidification en prismes d'une bouille de soufre surtendu de 1 cm. de longueur. — L'auteur résume ainsi ses expériences. Le Δ de S^1 à 100° dépend de la vitesse et de la température de la trempe; il dépend en outre de τ' ; il décroît lorsque τ' croît et tend vers la valeur $5^{\text{m}},25$ qu'il atteint en 5 ou 6 heures et qu'il conserve ensuite indéfiniment. S^1 , visqueux au début, est alors entièrement fluide. Ce Δ limite est le Δ qu'a, dès son entrée à 100° , le soufre S^2 , qui est fluide dès le début, et dont le Δ est indépendant de la vitesse de la trempe, de la temp. de trempe et de τ' . Si l'expérience est faite à 300° , on substituera, dans les énoncés précédents, la temp. de 300° à la temp. de 357° avec cette différence que trois heures ne suffisent plus pour faire passer le soufre de l'état S^1 à l'état S^2 ; il faut au moins 12 heures. — A 100° comme à 360° , le soufre, par un séjour prolongé, redevient fluide; mais la cause capable de restituer la viscosité, éliminée du soufre qui a perdu sa viscosité à 357° , persiste dans le soufre qui a perdu sa viscosité à 100° .

G. ANDRÉ.

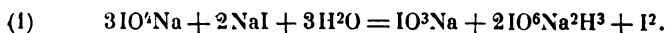
Gaz combustibles de l'atmosphère; air des villes; Armand AUTIER (*C. R.*, t. 130, p. 1677; 18.6.1900). — La moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760 mm. de l'air de Paris (boulevard Saint-Germain) a donné : $H = 1^{\text{mgr}},96$, $C = 6^{\text{mgr}},80$, $\frac{C}{H} = 3,49$.

Les quantités d'eau et de CO_2 ont été obtenues en brûlant l'air dans un seul tube à CuO de 30 centimètres de longueur. Si on fait passer l'air en 3 tubes successifs à CuO ($0^{\text{m}},30$, $0^{\text{m}},40$, $0^{\text{m}},80$), ces quantités augmentent très sensiblement et les moyennes, rapportées à 100 litres d'air, sont : $H = 3^{\text{mgr}},96$, $C = 12^{\text{mgr}},45$. Pour passer des résultats observés avec un tube de 30 cent. à ceux qu'on eût obtenus avec une colonne à peu près indéfinie de CuO , il faut multiplier H du premier tube par 2,2 et C par 1,8. On trouvera alors, comme rapport moyen en poids, $\frac{C}{H} = 2,94$, le rapport théorique $\frac{C}{H} = 3$ caractérise le gaz des marais. — Le formène semble donc bien être, ainsi qu'on l'avait soupçonné, l'hydrocarbure qui existe

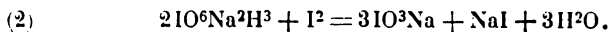
à faible dose dans l'atmosphère, au moins dans celle des villes. Mais l'auteur a établi précédemment (*C. R.*, t. 130, p. 1357) que si on brûle directement sur CuO ce gaz mélangé à de l'air décarbure au même état d'extrême dilution que celui où il semble exister, d'après les dosages de carbone, dans l'air atmosphérique, le rapport $\frac{C}{H}$ que donne l'expérience entre le carbone et l'hydrogène comburés par CuO n'est pas égal à 3, comme le veut la théorie, mais bien à 2,4, l'hydrogène brûlant plus vite que le carbone. L'accord n'est donc qu'en partie apparent entre les nombres si satisfaisants donnés par l'auteur et les idées *a priori* que l'on s'était faites de l'existence du méthane dans l'atmosphère. Cependant ce gaz y existe, mais à l'état de mélange avec l'hydrogène libre et avec d'autres hydrocarbures plus riches en carbone que le méthane ou les autres hydrocarbures saturés de sa famille.

G. ANDRÉ.

Action des oxydants sur les iodures alcalins; P. PÉCHARD (*C. R.*, t. 130, p. 1705; 18.6.1900). — Le périodate de sodium IO^4Na est un oxydant énergique, capable de réagir sur les iodures alcalins. Une dissolution de ce sel décompose à froid NaI avec mise en liberté d'iode et formation d'une liqueur alcaline :



Cette réaction n'est complète qu'au bout d'une heure environ et l'auteur a vérifié par titrage la proportion exacte des sels qui prennent ainsi naissance. Si on abandonne à l'abri de CO^2 de l'air un mélange de périodate et d'iodure de sodium, l'alcalinité de la liqueur disparaît, car l'iode réagit lentement à froid sur le périodate disodique en donnant de l'iodure de sodium :



L'oxydation de KI par l'ozone peut également s'expliquer par la formation de périodate IO^4K qui oxyde l'iodure suivant la réaction (1) avec mise en liberté d'iode lequel donne lentement lieu à la réaction (2).

Si on verse de l'eau oxygénée légèrement acide dans une dissolution de KI, de l'iode est mis en liberté, et la liqueur devient alcaline avec dégagement d'oxygène. Si on abandonne cette liqueur à l'abri de CO^2 , l'alcalinité disparaît peu à peu et la teinte de l'iode diminue. On explique ces phénomènes en se reportant aux expériences précédentes : l'eau oxygénée acidulée, oxyde l'iodure, et l'iode mis en liberté correspond à l'oxygène actif de l'eau oxygénée. L'ur

levenant neutre, l'oxydation continue suivant (1), et la liqueur devient alcaline; mais, en même temps, l'eau oxygénée se décompose assez rapidement en présence du périodate dipotassique et, au bout d'un jour, la liqueur devient neutre par la réaction (2). G. ANDRÉ.

De l'alcalimétrie et de l'acidimétrie en analyse volumétrique; A. ASTRUC (*C. R.*, t. 130, p. 1636; 11.6.1900). — Dans cette note, l'auteur présente une suite d'observations générales qui se rapportent aux dosages volumétriques de quelques séries de corps organiques (amines, phénols, acides). Ces observations intéressantes, et qu'il faut lire dans l'original, ne peuvent être facilement résumées. La conclusion à tirer de cette étude est que l'emploi d'un réactif indicateur de virage ne peut être généralisé en analyse volumétrique : en effet, comme l'a montré M. Berthelot, l'alcalinité et l'acidité d'un corps sont à la fois sous la dépendance des diverses fonctions de ce corps et du réactif colorant employé. Le virage de celui-ci relève plutôt des chaleurs de formation des sels à l'état solide que des chaleurs de neutralisation des acides.

G. ANDRÉ.

De l'acidimétrie; A. ASTRUC (*C. R.*, t. 130, p. 1563; 56.1900). — L'auteur, pour faire suite à ses précédentes recherches sur ce sujet, étudie la façon dont se comportent certains acides organiques : iséthionique, sulfanilique, méconique, mellique, vis-à-vis de certains indicateurs. Il pense que les résultats acidimétriques recevraient une confirmation complète des déterminations des chaleurs de formation des sels solides à partir de tous les éléments solides.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage électrolytique du bismuth; Dmitry BALACHOWSKY (*C. R.*, t. 131, p. 179; 16.7.1900). — L'auteur obtient un dépôt métallique de bismuth, adhérent à la cathode, et permettant les lavages et déterminations quantitatives, en réalisant les conditions suivantes : faible acidité de la solution, absence de grandes quantités de Cl, Br, I, faible intensité du courant, électrodes dépolies. Les expériences ont porté sur le sulfate ou le nitrate ($0^{\text{sr}},5$ à $0^{\text{sr}},8$) dissous dans 5 à 6 cc. AzO^3H étendu de 150 cc. d'eau. On ajoute 3 à 4 gr. d'urée, la temp. est de 60° environ et la durée de l'analyse est de 6 à 8 heures. Le ppté métallique formé est exempt d'oxyde et très adhérent; on le lave à l'eau et à l'alcool et on le sèche à 100° . Il ne s'oxyde pas sensiblement dans ces condi-

tions. On peut remplacer l'urée par l'aldéhyde formique ou éthylique.

G. ANDRÉ.

Sur l'hydrate de carbone de réserve de la graine de *Trifolium repens*; H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 130, p. 1719; 18.6.1900). — Cet hydrate de carbone est une mannogalactane qui, par ses propriétés se rapproche de celle de la luzerne et du fenugrec. La séminase le transforme, au moins partiellement, en sucres réducteurs assimilables.

G. ANDRÉ.

Sur la diastase protéolytique du malt; A. FERNBACH et L. HUBERT (*C. R.*, t. 130, p. 1783; 25.6.1900). — Pendant la formation des graines, la solubilisation des réserves azotées s'opère vraisemblablement par l'intermédiaire de diastases protéolytiques. Une semblable diastase est-elle produite pendant la germination écourtée du grain d'orge pendant le travail industriel du maltage, subsiste-t-elle dans le malt touraillé à haute temp., joue-t-elle enfin un rôle pendant le brassage? Ce qui montre la présence d'une telle diastase dans le malt touraillé c'est ce fait que l'albumine coagulable d'une macération aqueuse de malt, préparée à froid et filtrée claire, devient incoagulable quand on soumet cette macération à une autodigestion, à des temp. comprises entre la temp. ordinaire et 70°. Il s'agit bien ici d'une diastase et non d'une action microbienne : car la digestion se produit, sans diminution d'activité, dans des milieux rendus stériles par filtration à la bougie. L'extrait de malt solubilise la gélatine; chauffé, il est inactif. L'alcool précipite cette diastase, laquelle peut solubiliser l'albumine coagulée par la chaleur d'un extrait de malt. Dans les conditions normales du brassage, la diastase protéolytique transforme en composés insolubles et incoagulables par la chaleur une partie notable des albuminoïdes du malt. La diastase protéolytique résiste au touraillage. La nature des produits solubilisés par elle, agissant pendant le brassage sur les albuminoïdes du malt varie suivant la temp. à laquelle s'opère la digestion : à 40°, la totalité de l'azote solubilisé appartient à des composés amidés que l'ac. phosphotungstique ne précipite pas; à 60°, l'azote amidé ne forme plus de 50-60 0/0 de l'azote solubilisé, à 70°, à peine 40 0/0.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 149. — Action de l'hydrogène sur les sulfures d'arsenic;
par M. H. PÉLABON.**

En agissant sur les sulfures d'arsenic, l'hydrogène forme aux températures supérieures à 300° de l'hydrogène sulfuré. Inversement l'hydrogène sulfuré attaque l'arsenic dans les mêmes limites de température.

Nous nous sommes proposé d'étudier ces deux réactions inverses.

Des tubes scellés renfermant les corps à faire réagir sont maintenus à une température fixe; au bout d'un certain temps, on les refroidit brusquement, de manière à saisir la composition du système à la température de l'expérience; on peut admettre sans erreur sensible que la composition du système ne change pas pendant la durée très courte du refroidissement. Les tubes sont ouverts sur le mercure, on fait passer le gaz qu'ils contiennent, dans une éprouvette graduée; on peut ainsi mesurer le volume total de la masse gazeuse. Il suffit d'introduire dans l'éprouvette quelques gouttes d'une solution de potasse pour absorber l'hydrogène sulfuré, une nouvelle lecture donne le volume d'hydrogène libre; connaissant la température et la pression, on a tout ce qu'il faut pour calculer la valeur du rapport R de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré à la pression totale du mélange gazeux.

Nous avons opéré toujours à une même température voisine de 610° et nous avons divisé notre étude en quatre parties.

1° Action de l'hydrogène sur le réalgar;

2° Action de l'hydrogène sur le réalgar en présence d'arsenic

3° Action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic;

4° Action de l'hydrogène sur l'orpiment.

1. *Action de l'hydrogène sur le réalgar.* — Les deux corps à la température de 610° donnent lieu à une réaction limitée.

Voici en effet les résultats des expériences faites avec des tubes

renfermant 0^{gr},5 de réalgar, et 8 cc. environ d'hydrogène sous une pression voisine de la pression atmosphérique :

Temps de chauffe.	Valeur de R en centièmes.
5 minutes.....	90.00
10 —	92.95
20 —	93.14
60 —	93.06
120 —	93.02

Ces nombres montrent bien l'existence d'une limite de la réaction, limite caractérisée par une valeur de R voisine de 93.07.

Influence de la masse. — La température restant la même, on observe, pour des tubes de même volume, que la valeur limite de R croît avec la masse de sulfure tant qu'elle n'a pas atteint la valeur 0^{gr},3. Pour des poids supérieurs R est constant.

L'expérience a en effet conduit aux résultats suivants :

Poids As ⁴ S ³ .	Valeur de R.
0,025.....	64.59
0,05.....	79.87
0,1.....	86.30
0,15.....	89.18
0,2.....	91.50
0,4.....	93.12
0,6.....	93.09
0,8.....	93.11
1,5.....	93.13

On voit que R n'est indépendant de la masse de sulfure, que quand celle-ci dépasse 0^{gr},3; or le calcul montre que pour former 8 cc. d'hydrogène sulfuré, en supposant la combinaison totale du soufre avec l'hydrogène, il faudrait seulement 0^{gr},038 de sulfure c'est-à-dire une masse dix fois plus faible.

Désignons par π le poids de sulfure qu'il faudrait introduire dans un tube scellé de 8 cc., vide ou rempli d'un gaz sans action sur le sulfure, pour que, à la température de l'expérience, le corps soit complètement volatilisé et ait justement la tension de vapeur saturée correspondant à cette température; l'expérience montre que ce poids π est certainement inférieur à 0^{gr},3.

Quand le poids de réalgar est inférieur à π , le système en équilibre chimique comprend : de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, de l'arsenic en vapeur et du sulfure en vapeur. C'est un système homogène dont la composition, pour une même température,

dépend de la pression de la vapeur de sulfure, autrement dit de la masse de ce corps.

Le système chimique en équilibre contenu dans les tubes dans lesquels on a introduit une masse de sulfure supérieure à π est formé : d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré, de vapeur de sulfure (vapeur saturée), de sulfure d'arsenic liquide tenant en solution une partie de l'arsenic mis en liberté dans la réaction, de vapeur d'arsenic. Ce second système est partiellement hétérogène formé en somme de deux systèmes séparément homogènes : le mélange gazeux d'une part, la solution d'arsenic dans le sulfure d'autre part. La valeur de R doit dépendre aussi de la concentration de cette dernière solution.

L'expérience montre encore que la masse d'arsenic dissoute ne change plus notablement la valeur de R dès que cette masse est faible relativement au poids de sulfure.

Si l'on observe que le poids d'arsenic mis en liberté ne peut dans les conditions de l'expérience dépasser 0^{gr},024 (calculé d'après $R = 93$) que R devient constant pour un poids de sulfure supérieur à 0^{gr},3, on voit que ce rapport ne varie plus avec la masse de réalgar dès que la concentration devient inférieure à $\frac{0,024}{0,3} = 0,08$.

Pour étudier plus en détail, l'action qu'exerce l'arsenic dissous dans le sulfure nous avons fait l'étude suivante.

II. *Action de l'hydrogène sur le réalgar en présence de l'arsenic.* — Nous avons pris une même masse de sulfure et nous avons ajouté des masses croissantes d'arsenic, voici les nombres que nous avons obtenus :

Poids d'arsenic.	Poids de sulfure 0 ^{gr} ,3.	Valeur de R.
0 ^{gr} ,01.....		93.09
0,015.....		93.60
0,028.....		90.01
0,058.....		86.20
0,088.....		82.50
0,125.....		78.80
0,16.....		78.31
0,26.....		78.70
0,3.....		78.75

La valeur du rapport R diminue dès qu'on ajoute une masse très faible d'arsenic. Les résultats précédents montrent en outre

que quand cette masse dépasse une certaine valeur, R devient constant; dans le cas présent le poids d'arsenic doit être supérieur à $0^{\text{gr}},125$.

L'aspect des tubes qui renferment moins d'arsenic est, après le refroidissement, bien différent de celui des tubes dans lesquels la masse est supérieure à $0^{\text{gr}},125$. Les premiers contiennent une masse vitreuse qui paraît homogène et dont la teinte, d'abord rouge brique pour une masse nulle d'arsenic, devient de plus en plus marron à mesure que le poids de ce corps augmente; dans les autres on aperçoit en même temps que cette masse marron des cristaux d'arsenic fixés en différents points du tube.

Les deux systèmes en équilibre ne sont évidemment pas les mêmes dans les deux cas.

Les premiers tubes renferment outre un système homogène gazeux formé d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré, de vapeur de sulfure d'arsenic, d'arsenic en vapeur, un mélange également homogène qui peut être considéré soit comme une solution d'arsenic dans le sulfure, soit comme une solution dans le même corps d'un sous-sulfure. La valeur de R doit dans les deux hypothèses dépendre de la concentration des solutions.

Remarque. — Remarquons que la seconde hypothèse semble la plus plausible étant donné que le sous-sulfure As_3S a été isolé récemment par M. Alexander Scott (1).

Les autres tubes, ceux dans lesquels le poids d'arsenic est supérieur à $0^{\text{gr}},125$, renferment le même système gazeux homogène que les précédents avec cette différence que la vapeur d'arsenic est saturée, la vapeur de sulfure est également fonction seulement de la température; en plus deux corps liquides séparés: l'arsenic et la solution saturée de ce corps dans le réalgar ou bien l'arsenic et le sous-sulfure. Il n'est pas étonnant que dans ce cas R soit fonction de la température seule et ait la même valeur quelles que soient les masses d'arsenic et de sulfure.

Au lieu d'opérer comme nous l'avons dit plus haut, on peut chauffer ensemble les trois corps: soufre, arsenic et hydrogène, les résultats obtenus sont identiques à ceux des deux études précédentes.

Nous avons pris par exemple un poids d'arsenic toujours le même et égal à $0^{\text{gr}},6$, nous avons ajouté des poids variables de soufre, nous avons alors observé que le rapport R croît d'abord très régulièrement avec le poids de soufre que nous désignerons

(1) Alexander Scott, *Chem. Soc.*, t. 77, p. 651.

par S; à partir de $S = 0^{\text{gr}},03$ environ, R prend une valeur constante et égale en moyenne à 78,70. Quand S dépasse $0^{\text{gr}},14$, R croît de nouveau, prend la valeur 93,07 pour $S = 0^{\text{gr}},25$ environ, puis s'approche lentement de la valeur 100 sans jamais l'atteindre.

Ces résultats différents s'expliquent si l'on considère que, quand le poids de soufre est inférieur à $0^{\text{gr}},03$, le sulfure formé est complètement réduit en vapeur et l'on a affaire à un système homogène; la valeur limite de R doit dépendre dans ce cas de la tension de la vapeur du sulfure et par suite de la masse de soufre.

Pour les valeurs de S comprises entre $0^{\text{gr}},03$ et $0^{\text{gr}},14$, R conserve une valeur constante; dans les tubes refroidis on trouve de l'arsenic libre et la solution ou la combinaison brun marron dont nous avons parlé plus haut. R est égal à 78,70 comme dans le cas où l'on avait chauffé $0^{\text{gr}},3$ de sulfure As^2S^3 et une masse d'arsenic supérieure à $0^{\text{gr}},125$.

Remarque. — S'il se forme dans les conditions précédentes un sous-sulfure d'arsenic, sa composition doit être indiquée approximativement par les poids d'arsenic et de soufre qui donnent la dernière valeur constante de R. Dans le cas présent ces poids sont à peu près : $0^{\text{gr}},6$ pour l'arsenic, $0^{\text{gr}},14$ pour le soufre. La composition du sulfure serait voisine de celle qui est indiquée par la formule $\text{As}^{1,83}\text{S}$ assez voisine de As^2S ; elle se rapproche dans tous les cas plus de As^2S que de As^3S .

Avec des poids de soufre supérieurs à $0^{\text{gr}},14$ on a pour R des nombres croissant avec S et pour les poids S voisins de 0,25 on retrouve un rapport voisin de 93,07. On peut remarquer que dans ce cas les masses de soufre et d'arsenic sont dans un rapport voisin de $\frac{\text{S}}{\text{As}}$; on se rappelle qu'avec le sulfure As^2S^3 seul on a obtenu $R = 93,07$.

Si le poids de soufre dépasse $0^{\text{gr}},25$, R continue à croître.

III. *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic.* — L'hydrogène sulfuré a été introduit sous une pression voisine de la pression atmosphérique. A 610° les résultats suivants ont été obtenus :

Avec $0^{\text{gr}},2$ d'arsenic	$R = 64,91$	$R = 65,49$
Avec 1^{gr} d'arsenic.....	$R = 64,97$	"

Remarque. — Nous avons dit plus haut à propos de l'action des trois corps : hydrogène, soufre, arsenic que pour des masses de soufre inférieures à $0^{\text{gr}},03$, R croît avec S.

Si nous considérons les résultats des expériences faites à 610° avec 0^{gr},6 d'arsenic :

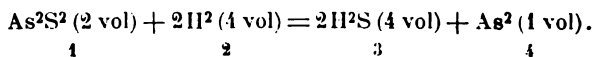
Poids de soufre.	Valeur de R.
0,002.....	14.23
0,004.....	33.80
0,006.....	46.60
0,008.....	58.01
0,010.....	62.54
0,012.....	68.27
0,016.....	73.33
0,020.....	76.22
0,024.....	78.00
0,030.....	78.71

nous voyons que la valeur $R = 64,90$ trouvée en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic, est comprise entre les nombres 62,54 et 68,27 du tableau précédent qui correspondent aux poids de soufre 0^{gr},010 et 0^{gr},012.

Comme les tubes renfermaient toujours un volume d'hydrogène sulfuré compris entre 7 et 8 cc. à 0° et à la pression normale, ils contenaient un poids de soufre compris entre 0^{gr},010 et 0^{gr},011. Ce poids est aussi compris entre 0^{gr},010 et 0^{gr},012 et les deux études sont parfaitement d'accord.

IV. *Action de l'hydrogène sur l'orpiment.* — A la température considérée, l'orpiment transforme presque tout l'hydrogène en hydrogène sulfuré. La quantité d'hydrogène qui reste libre ne diffère pas sensiblement de celle qui resterait non combinée si au lieu de l'orpiment on employait le soufre pur.

Etude théorique. — L'équation de la réaction étudiée peut s'écrire



Si les différents corps qui entrent dans cette réaction sont affectés des indices 1, 2, 3, 4, placés au-dessous de chacun d'eux, on peut écrire entre les pressions $P_1, P_2, \dots$ des différents gaz ou vapeurs la relation :

$$\frac{P_1^{2V} \cdot P_2^{4V}}{P_3^{4V} \cdot P_4^{1V}} = F(T).$$

T est la température de l'expérience,

2 V le volume occupé par toutes les molécules des corps simples ou composés, considérés à l'état de vapeur, dans les mêmes conditions de température et de pression.

La relation précédente peut s'écrire plus simplement :

$$(1) \quad \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4} = f(T).$$

Si l'hydrogène agit sur le sulfure As^2S^3 en présence d'un excès d'arsenic, P_4 est la tension de vapeur saturée de ce dernier corps c'est donc une fonction de la température seule

$$(2) \quad P_4 = \varphi(T).$$

A coté de l'arsenic se trouve une solution saturée de ce corps dans le sulfure, la tension de ce sulfure est encore une fonction uniquement de la température

$$(3) \quad P_1 = \varphi'(T).$$

La relation (1) peut donc s'écrire en tenant compte de (2) et (3) :

$$\frac{P_2}{P_3} = \alpha(T),$$

et

$$(4) \quad R = \frac{P_3}{P_2 + P_3} = \frac{1}{1 + \alpha(T)} = \beta(T).$$

Dans le cas particulier on voit que R ne dépend que de T .

Ce résultat est bien d'accord avec l'expérience qui montre que quelles que soient les masses de sulfure et d'arsenic, à 610° , R conserve la valeur 78,70.

Remarque. — Si l'on suppose qu'il se forme un sous-sulfure As^2S^m l'équation de la réaction est différente mais il est facile de constater que dans le cas considéré R ne dépend encore que de la température.

Dans le cas où les tubes renferment avant l'expérience uniquement de l'hydrogène et une grande masse de réalgar, la relation (1) s'écrit

$$(5) \quad \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4} = f(T).$$

La tension de vapeur du sulfure est à peu près égale à la tension de vapeur saturée et comme il s'agit de sulfure presque pur et non d'une solution saturée d'arsenic dans ce corps on a certainement

$$(6) \quad P'_1 > P_1.$$

L'arsenic mis en liberté dans la réaction se dissout en partie

dans le réalgar, dans tous les cas la tension de vapeur n'est plus saturée et l'on a

$$(7) \quad P_4 < P_4.$$

On a donc

$$\frac{P_1^2}{P_4} > \frac{P_1^2}{P_4},$$

et par suite en comparant (4) et (5)

$$\frac{P_2}{P_3} < \frac{P_2}{P_3},$$

ou bien

$$\frac{P_3}{P_3 + P_2} < \frac{P_3}{P_3 + P_2},$$

ce qui veut dire que

$$R' > R.$$

L'expérience qui donne à 610° pour R le nombre 78,70 donne pour R' le nombre 93,07. L'inégalité précédente est donc nettement vérifiée.

Enfin dans le cas où l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic on a :

$$(8) \quad \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4^2} = f(T).$$

La tension de la vapeur saturée d'arsenic est égale à P_4 :

$$(9) \quad P_4'' = P_4.$$

Mais le sulfure formé est totalement réduit en vapeur non saturée à la température T, donc

$$(10) \quad P_1'' < P_1.$$

En considérant les équations (4) et (8) on peut écrire en tenant compte de (9)

$$\frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4} = \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4}.$$

L'inégalité (10) montre alors que l'on doit avoir

$$\frac{P_2}{P_3} > \frac{P_2}{P_3},$$

ou

$$\frac{P_3}{P_2 + P_3} < \frac{P_3}{P_2 + P_3}.$$

C'est-à-dire

$$R'' < R.$$

Résultat encore d'accord avec l'expérience puisque à 610° nous avons trouvé

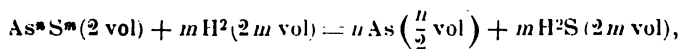
$$R'' = 64.90,$$

$$R = 78.70.$$

Remarque. — Si l'on suppose que la réaction a toujours lieu entre le réalgar et l'hydrogène, on voit d'après ce qui précède que es résultats de l'expérience sont d'accord avec la théorie.

Admettons au contraire l'existence d'un sous-sulfure. L'hydrogène en agissant sur le réalgar donnera de l'hydrogène sulfuré et ce sous-sulfure qui se dissoudra dans l'excès de sulfure. Le tube, à la température de l'expérience, renfermera encore deux systèmes séparément homogènes l'un gazeux, l'autre liquide; la valeur limite de R dépendra de la composition du système liquide, c'est-à-dire de la masse de sulfure employé, au moins tant que ces masses seront faibles.

Quand on fera agir l'hydrogène sur le réalgar en présence d'un grand excès d'arsenic on pourra supposer qu'il se forme d'abord le sous-sulfure As^uS^m et que l'hydrogène agit ensuite sur lui suivant la réaction



on aura alors entre les pressions des corps gazeux contenus dans ce système la relation

$$II) \quad \frac{P_1^2 P_2^{2m}}{P_3^2 P_4^2} = f(T).$$

Cette relation montre encore que si l'arsenic est en excès le rapport R ne dépend que de T.

Elle fait voir en outre que dans le cas où c'est l'hydrogène sulfuré qui agit sur l'arsenic on doit obtenir pour R un nombre inférieur à celui que donne l'étude de l'action de l'hydrogène sur le réalgar en présence d'arsenic en excès.

Autre remarque. — Supposons que l'on fasse agir l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic et qu'il se forme du réalgar on aura, d'après l'équation de la réaction, toujours la relation

$$P_2 = 2P_1,$$

par suite l'équation (I) deviendra

$$\frac{16P_1^6}{P_3^3 P_4} = f(T),$$

comme l'arsenic est toujours en excès P_4 ne dépend que de T , donc on aura en simplifiant

$$(12) \quad \frac{P_4^3}{P_2^2} = \varphi(T),$$

ou encore

$$(13) \quad \frac{P_2^3}{P_3^2} = \psi(T).$$

Si π est la pression totale du mélange :

$$P_3 = \pi - P_2,$$

car l'hydrogène sulfuré renferme son volume d'hydrogène, donc

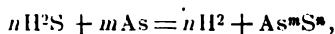
$$(14) \quad \frac{P_2^3}{(\pi - P_2)^2} = \psi(T).$$

Pour une autre valeur π' de la pression totale, la relation (14) sera encore vérifiée, par suite on devra avoir

$$(15) \quad \frac{P_2^3}{(\pi - P_2)^2} = \frac{P_2'^3}{(\pi' - P_2')^2},$$

En général l'hydrogène sulfuré peut donner le sous-sulfure As^mS^n .

On aura alors la réaction



et en adoptant les mêmes notations que plus haut on aura entre les pressions des différents gaz et vapeurs la relation

$$\frac{P_1^2 P_2^n}{P_3^2 P_4^2} = f(T).$$

Dans le cas présent on a

$$P_4 = x(T) \quad \text{et} \quad nP_1 = P_2,$$

par suite

$$(16) \quad \frac{P_2^{1+n}}{(\pi - P_2)^n} = \varphi(T).$$

Ce qui donne pour les différentes valeurs de π

$$(17) \quad \frac{P_2^{1+n}}{(\pi - P_2)^n} = \frac{P_2'^{1+n}}{(\pi' - P_2')^n}.$$

C'est par l'étude de l'influence qu'exerce la pression du gaz hydrogène sulfuré introduit dans les tubes sur la composition finale du

système gazeux qu'on verra si la relation (15) est satisfaite. Si cette relation n'est pas vérifiée par l'expérience la formule (17) permettra de déterminer la valeur de n qu'il faudra prendre pour que cette même relation soit vérifiée.

On aura donc ainsi le nombre d'atomes de soufre entrant dans la molécule de sous-sulfure.

Nous donnerons dans une prochaine note les résultats de cette étude de l'influence de la pression en même temps que nous indiquerons comment varie R dans les différents cas étudiés plus haut, quand la température change.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lille.)

N° 150. — Sur les séléniores de fer ;
par **M. FONZES-DIACON.**

Le fer chauffé au rouge se combine aux vapeurs de sélénium ; en fondant sous le borax le produit ainsi obtenu avec un excès de Se , Little (1) a pu préparer un séléniore répondant à la formule Fe^2Se^3 .

Le protoséléniore, FeSe , a été obtenu plus récemment par M. Fabre (2), par la fusion, avec de la limaille de fer, du produit résultant de l'action des vapeurs de sélénium sur du fil de fer pur.

En effet, ainsi que j'ai pu l'observer, le sélénium en se combinant au fer, même à très haute température, donne des produits renfermant toujours un peu plus de sélénium que ne le comporte la formule FeSe .

J'ai repris l'étude de ces séléniores et j'ai été assez heureux pour obtenir quelques composés nouveaux analogues à ceux que le soufre donne avec le fer.

Protoséléniore de fer. — Je n'ai pu, par l'emploi de la méthode de M. Magottet : action des vapeurs de sélénium très diluées dans de l'azote, sur le fer porté au rouge sombre, préparer un séléniore nettement cristallisé, le produit fondant par la chaleur dégagée pendant la réaction ; l'hydrogène sélénié ne donne pas de meilleur résultat.

Dans cette réaction on obtient un composé un peu plus riche en sélénium que le séléniore ferreux ; mais, en chauffant le composé ainsi préparé dans un courant d'hydrogène, à la température du

(1) LITTLE, *Lieb. Ann. Ch.*, 1859, t. **112**, p. 211.

(2) FABRE, *Thèse de doctorat*. 1886.

rouge, on enlève l'excès de sélénium et le corps répond à la formule SeFe .

Sesqui-sélénure de fer. — Le sélénure ferrique s'obtient par l'action de l'hydrogène sélénié sur le sesquioxyde de fer chauffé à une température voisine du rouge sombre; dans ces conditions, le composé que l'on obtient répond à la formule Fe^3Se^3 ; il se présente sous la forme d'une poudre gris de fer, à reflets bleutés, cristalline.

Sélénures salins de fer. — L'hydrogène sélénié en réagissant sur le perchlorure de fer anhydre ou sur le peroxyde de fer, portés à la température du rouge blanc dans un tube de porcelaine chauffé au feu de coke, les transforme en des masses gris-noir, agglomérées et présentant des surfaces irrégulières à reflets bleuâtres ou violacés.

Les divers échantillons obtenus dans une série d'opérations ont une teneur en sélénium variant de 64 à 61 0/0; leurs constitutions peuvent être exprimées par les formules Fe^3Se^4 ou Fe^7Se^8 suivant les cas; certains échantillons sont cristallins mais sans forme bien nette quoique paraissant dériver du système cubique.

Bisélénure de fer. — Ce composé, le plus sélénié du fer, se prépare en faisant réagir sur du perchlorure de fer anhydre, chauffé vers 350° , de l'hydrogène sélénié entraîné par un courant d'azote.

Le perchlorure de fer se sublime en partie pendant la réaction en lamelles nacrées qui se transforment en sélénure, en conservant la même apparence; c'est là un phénomène d'épigénie que M. le professeur Moissan a déjà signalé au sujet du sulfure de chrome.

A l'analyse, ces lamelles répondent à la formule FeSe^2 . Grillées dans un courant d'oxygène, elles se transforment en oxyde tout en conservant la même structure.

Sous-sélénure de fer. — Alors que les sélénures de nickel et de cobalt, réduits par l'hydrogène au rouge blanc, perdent du sélénium en se transformant en sous-sélénures, les sélénures de fer, dans les mêmes conditions, donnent naissance au protosélénure; la réduction s'arrête là même après 5 à 6 heures de chauffe, au rouge blanc.

J'ai essayé d'obtenir le sous-sélénure de fer par la réduction du protosélénure sous l'influence de la chaleur seule dégagée par un arc électrique de 50° et 900° ; dans cette intention, j'ai chauffé du sélénure ferreux dans un grand four Moissan pendant des durées de 3, 5 et 8 minutes.

Dans tous les cas, les creusets renfermaient une masse fondue

ant l'aspect du sélénium ferreux, recouvrant une masse métallique gris de fer, semi-ductile, ne se laissant briser qu'avec difficulté et présentant alors une cassure brillante lamelleuse.

Après une chauffe de 8 à 10 minutes les creusets ne renferment même que cette fonte.

Le surface de séparation des deux masses présente une grande quantité de petits grains arrondis métalliques, qu'on retrouve, à loupe, dans la partie supérieure. Celle-ci est constituée par un sélénium de fer un peu moins riche en sélénium que le sélénium ferreux mais en renfermant toujours plus de 41/100^e, quantité qu'exigerait la formule Fe^2Se . La teneur en sélénium est voisine

58,5/100^e, qu'exige la formule FeSe ; elle n'en diffère qu'à cause de la présence des globules métalliques dont nous avons parlé, constitués par de la fonte, qui n'a pu se séparer de la masse supérieure.

Quant à la fonte qui constitue le culot inférieur, bien débarrassée des scories, elle ne renferme guère que 2/100^e de sélénium.

Le sous-sélénium ferreux ne prend donc pas naissance dans la composition du protosélénium par la chaleur.

Arfvedson ayant obtenu le composé Fe^2S par la réduction du sulfate ferreux dans un courant d'hydrogène, et le sous-sulfure Fe^2S par la réduction du sulfate ferrique; j'ai essayé d'obtenir des sous-séléniums correspondants, en réduisant par l'hydrogène le séléniate ferrique.

Je n'ai pu obtenir de bons résultats, car le séléniate ferrique se dissocie beaucoup plus facilement que le sulfate correspondant, en donnant de l'anhydride sélénieux qui se sublime dans les parties chaudes du tube, et un mélange de séléniate et d'oxyde de fer qui reste dans les nacelles. Cette dissociation est même complète au rouge sombre, de sorte qu'à la température où l'hydrogène réduit le séléniate celui-ci renferme une quantité d'oxyde ferrique plus ou moins considérable, suivant la rapidité avec laquelle cette température a été atteinte.

Comme à cette température l'oxyde de fer cède son oxygène à l'hydrogène, il s'en suit qu'à la fin de l'opération on retire des nacelles une poudre agglomérée, très friable, dont la teneur en sélénium est des plus variables.

Si la réduction a été faite à une température peu élevée, le produit obtenu peut se rapprocher de la formule Fe^2Se , mais renferme en général une quantité supérieure ou inférieure de sélénium; c'est une poudre grise qui s'oxyde à l'air avec incandescence et dégagement de SeO_2 .

Si la réduction s'est effectuée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, on obtient une fonte de fer renfermant fort peu de sélénium.

Je n'ai donc pu, par la réduction du séléniate de fer dans un courant d'hydrogène à haute température, obtenir de sous-sélénure; les produits obtenus sont des mélanges de sélénure ferreux et de fer.

Propriétés des sélénures. — Les sélénures de fer sont d'autant plus difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique qu'ils renferment plus de sélénium.

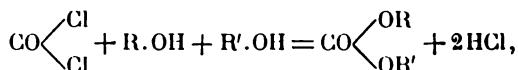
L'acide azotique fumant les oxyde sans perte d'hydrogène séléné et les transforme en sélénites.

Le chlore, par une légère élévation de température, les attaque en donnant du chlorure ferrique et du chlorure de sélénium.

Grillés dans un courant d'oxygène, ils laissent un résidu d'oxyde rouge de fer et de l'anhydride sélénieux se sublime dans les parties froides du tube.

N° 151. — Sur un procédé général de préparation des éthers carboniques mixtes des phénols et des alcools; par M. Et. BARRAL.

Les carbonates mixtes phénoliques alcooliques $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$, sont des éthers de l'acide carbonique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, dans lequel les atomes d'hydrogène ont été remplacés, l'un par un radical phénolique R, l'autre par un radical alcoolique R'. Par rapport à l'oxychlorure de carbone COCl_2 , qui sert à les préparer, on a la relation :



d'après laquelle la marche à suivre, la plus rationnelle pour obtenir un carbonate mixte, paraît être la suivante : préparer un chlorocarbonate alcoolique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$, ou phénolique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, sur lequel on fera réagir un phénate ROK ou un alcoolate alcalin R'OK . Lorsque j'ai cherché à préparer, au moyen des chlorocarbonates, quelques éthers mixtes de certains phénols et surtout de quelques-uns de leurs dérivés polysubstitués, je n'ai obtenu que des résultats mauvais ou nuls; cela m'a conduit à faire une étude

assez complète des différents procédés qui peuvent être employés pour préparer ces éthers carboniques mixtes.

Après avoir résumé les résultats de ces nombreux essais, je décrirai la méthode qui m'a donné les meilleurs résultats pour la préparation de quelques éthers carboniques mixtes de dérivés polysubstitués chlorés ou bromés du phénol; je me suis assuré que ce mode de préparation s'applique aussi aux éthers précédemment obtenus à l'aide des autres méthodes.

I. — Au moyen du chlorocarbonate d'éthyle, réagissant sur un phénate de sodium ou de potassium (Fatianow, Richter, Bender). — Cette méthode paraît être assez générale, quoiqu'elle ait été appliquée seulement à la préparation des carbonates mixtes de l'éthanol et de quelques phénols.

En faisant réagir quelques chlorocarbonates d'alcools sur des phénates alcalins, j'ai constaté qu'il se forme tout à la fois du carbonate neutre d'alcool $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR}' \\ \text{OR}'' \end{smallmatrix}$, du carbonate neutre de phénol $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ et du carbonate alcoyl-phénolique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$, celui-ci se produisant en plus ou moins grande quantité suivant les conditions de l'expérience : température, proportions des corps réagissant, etc.; la nature du phénol a surtout la plus grande influence.

Tandis que cette méthode réussit assez bien, en général, avec les phénols à poids moléculaire peu élevé, le résultat est bien différent pour les phénols à poids moléculaire élevé et surtout pour les dérivés polysubstitués des phénols. Toutefois, il n'est pas possible de fixer de règle absolue; par exemple, en faisant réagir quelques chlorocarbonates d'alcools de la série grasse sur le pentachlorophénate de K ou Na, je n'ai obtenu qu'une trace de carbonate mixte (0,5 à 4 0/0), tandis qu'avec le chlorocarbonate de benzyle, il s'est produit du carbonate mixte de pentachlorophényle et de benzyle avec un rendement de 17,2 0/0.

II. — Partant des carbonates neutres du phénol, du gaïacol, etc., MM. Cazeneuve et A. Morel (1) ont obtenu des éthers mixtes de la série grasse et de la série aromatique, soit en chauffant des carbonates neutres phénoliques au sein des alcools à éthérifier, en présence de certaines bases organiques telles que l'urée, la pyridine; soit en faisant réagir les alcools sodés ou potassés sur les carbonates des divers phénols.

J'ai constaté que les deux méthodes indiquées par MM. Caze-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 767.

neuve et A. Morel, pour la préparation de quelques carbonates mixtes d'alcools et de phénols, ne réussissent ordinairement pas avec les dérivés polysubstitués des phénols. Par exemple : 1° le carbonate de pentachlorophényle, chauffé avec de l'alcool absolu et de la pyridine, donne du pentachlorophénate de pyridine, corps bien cristallisé en longues aiguilles nacrées fusibles à 84-86° et dissociables; 2° une mol. d'alcoolate de sodium chauffée avec un excès d'alcool absolu et 1 mol. de carbonate de pentachlorophénol, produit du pentachlorophénate et du carbonate de sodium.

III. — Les chlorocarbonates phénoliques (1) réagissant à chaud sur les alcools, donnent en général de bons résultats, lorsque le poids moléculaire du phénol n'est pas très élevé, ainsi que pour les dérivés peu substitués comme les monochlorophénols. Mais il n'en est pas de même avec les chlorocarbonates de phénols polysubstitués; par exemple, en faisant réagir les alcools éthylique, isobutylique, caprylique, benzylique, etc., sur le chlorocarbonate de pentachlorophénol, je n'ai pas obtenu trace de carbonate mixte; je dois ajouter que le chlorocarbonate de pentachlorophénol, qui ne peut être purifié par distillation, n'était pas pur.

IV. — Le chlorocarbonate phénolique (1 mol.) en solution dans l'alcool à étherifier, réagissant sur 1 mol. d'alcoolate de sodium, obtenu en ajoutant 1 mol. de sodium dans un excès de l'alcool à étherifier, détermine une réaction assez vive; il se forme tout à la fois du carbonate neutre, du phénol et du carbonate neutre alcoolique sans carbonate mixte. J'ai obtenu ces résultats négatifs avec quelques chlorocarbonates de dérivés chlorés et bromés du benzénol, réagissant sur des alcoolates de sodium.

M. A. Morel (2) a obtenu aussi des résultats négatifs en faisant réagir le chlorocarbonate de phénol sur divers alcoolates de sodium, les deux produits étant en solution dans l'alcool à étherifier.

V. — Les quatre premières méthodes ne donnant, en général, pas de bons résultats pour la préparation des carbonates mixtes d'alcools et de phénols polysubstitués, j'ai cherché à les obtenir en formant des chlorocarbonates de phénols ou d'alcools, en présence d'alcoolates ou de phénates alcalins; le chlorocarbonate naissant peut agir plus facilement sur l'alcoolate ou le phénate. Pour étudier ce mode opératoire, j'ai fait réagir 1 mol. de la solution toluénique d'oxychlorure de carbone à 20 0/0 :

1° Sur un mélange de 1 mol. d'alcoolate de sodium sec et 1 mol.

(1) E. BARRAL et A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 1892, p. 722.

(2) A. MOREL, *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1900.

le phénol. La réaction se produit assez bien lorsque le carbonate mixte est liquide ou très soluble dans le toluène; néanmoins, il se forme une notable proportion de carbonate de l'alcool, ainsi que les matières jaunâtres huileuses qui rendent la purification très difficile.

2° Sur une dissolution de 1 mol. de phénate alcalin sec dans l'alcool à étherifier. Le phénate étant souvent très peu soluble dans l'alcool, celui-ci doit être parfois employé en grande quantité, ce qui ne peut se faire pour les alcools de prix élevé; de plus, il est difficile d'obtenir des phénates assez purs. Néanmoins, ce procédé est meilleur que le précédent, car on n'observe pas la formation de matières huileuses; en outre, le rendement est plus élevé.

3° Dans un mélange de 1 mol. de phénol et d'un excès d'alcool 2 à 6 fois le poids du phénol), on fait dissoudre 1 mol. de soude ou de potasse caustique, en chauffant si cela est nécessaire. Dans la mixture ainsi préparée, on fait tomber peu à peu 1 mol. de COCl_2 . Le rendement en carbonate mixte est beaucoup plus élevé que par les deux méthodes précédentes.

Dans ces trois procédés, j'ai constaté que, pour avoir le maximum de rendement, il faut faire tomber peu à peu la solution toluénique d'oxychlorure de carbone dans le mélange, en laissant la température s'élever vers 60-70°. Pour toutes les expériences où j'ai empêché l'élévation de la température au-dessus de 30-40°, le rendement en carbonate mixte a été très faible.

Quelques expériences ont été faites avec le phénol, les monochlorophénols, trichlorophénols, dont les carbonates mixtes se forment en général très facilement; un grand nombre avec le pentachlorophénol, le tribromophénol, etc., dont la transformation en carbonates mixtes est beaucoup plus difficile.

Préparation. — On fait une dissolution de 1 mol. du phénol dans un excès de l'alcool à étherifier (2 à 6 fois le poids du phénol), on ajoute 1 mol. de soude caustique pure; lorsque celle-ci est dissoute, ce qui demande parfois un temps assez long et nécessite souvent l'action de la chaleur pour les alcools à poids moléculaire élevé, on laisse refroidir, puis on verse peu à peu, au moyen d'un entonnoir à brôme, et en remuant, 1 mol. d'oxychlorure de carbone en solution dans le toluène (solution commerciale à 20 0/0), en laissant la température s'élever vers 60-70°, en évitant toutefois de dépasser 80°.

Lorsque tout l'oxychlorure de carbone a été incorporé, on laisse en contact pendant 1 heure environ, en remuant; au bout de ce temps, si la réaction du liquide est encore alcaline, on fait tomber

un peu d'oxychlorure de carbone jusqu'à ce que le liquide soit acide au tournesol. On ajoute de l'eau pour dissoudre l'alcool s'il est soluble, ainsi que pour décomposer une petite quantité de chlorocarbonate alcoolique ou phénolique; on laisse 12 à 24 heures en contact.

La solution toluénique, ordinairement transparente, contient le carbonate alcoyl-phénolique, un peu de carbonate neutre alcoolique, du carbonate neutre phénolique, une petite quantité de phénol, et l'alcool en excès si celui-ci est insoluble dans l'eau. La solution aqueuse contient du chlorure de sodium, du phénol et de l'alcool lorsqu'ils sont solubles dans l'eau; on la sépare de la solution toluénique.

Pour isoler le carbonate mixte sans décomposition, on dessèche le liquide toluénique sur CaCl_2 , on décante et on rectifie sous pression réduite, afin de séparer le toluène; enfin, on distille dans le vide pour séparer l'alcool, puis le carbonate neutre alcoolique, le carbonate mixte, et enfin le carbonate neutre phénolique, celui-ci passant à la distillation en général à une température plus élevée; ce dernier est parfois solide, très fixe et peu soluble, propriété qui permet de le séparer par refroidissement.

Lorsque le carbonate mixte est solide, il distille rarement sans décomposition; dans ce cas, il est souvent préférable de ne pas chercher à effectuer la distillation dans le vide. On sépare la solution toluénique, on laisse évaporer dans le vide sur SO_4H_2 ou simplement à l'air, le carbonate mixte cristallise parfois en gros cristaux. Une seule cristallisation dans l'éther de pétrole suffit ordinairement pour donner des cristaux incolores et purs; si la cristallisation s'effectue lentement par évaporation du dissolvant, on obtient facilement des cristaux très nets, mesurables et parfois d'une longueur de plusieurs centimètres.

N° 152. — Quelques carbonates mixtes du pentachlorophénol et d'alcools; par M. Et. BARRAL.

Les résultats que j'ai donnés, dans le précédent mémoire, sur la préparation des carbonates mixtes, ont tous été expérimentés pour la préparation de quelques carbonates mixtes du pentachlorophénol (pentachlorobenzénol), $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{.OH}$ et de divers alcools. Tandis que les quatre premières méthodes me donnaient des résultats mauvais ou même négatifs, j'ai réussi, au moyen du procédé que j'ai indiqué, à obtenir ces carbonates mixtes avec des rendements de 25 à 40 0/0.

Complètement insolubles dans l'eau, ces carbonates mixtes sont très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, la ligroïne, un peu moins dans l'éther de pétrole ; c'est ce dernier dissolvant qu'il est préférable d'employer pour effectuer les séparations et les purifications.

Les uns sont solides à la température ordinaire, ce sont ceux formés avec les alcools premiers termes des séries ; par exemple, ceux des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique, allylique, benzylique. Ils sont en général bien cristallisés, parfois en très gros prismes orthorhombiques (alc. butylique).

Les carbonates mixtes des alcools élevés dans la série sont liquides, oléagineux, décomposables par la chaleur ; aussi, n'est-il pas possible de les obtenir à l'état de pureté. Pour les purifier, j'ai rectifié le liquide dans le vide, afin d'éliminer l'alcool et le carbonate neutre alcoolique ; lorsque l'ascension de la colonne thermométrique et un commencement de décomposition indiquent que ces deux corps ont été éliminés, j'arrête la distillation ; en refroidissant vers 0°, le carbonate neutre de pentachlorophényle cristallise, ce qui permet de séparer presque complètement le carbonate mixte de pentachlorophényle et de l'alcool.

Pour les carbonates mixtes solides, le point de fusion s'abaisse, pour les alcools d'une série, en même temps qu'augmente le poids moléculaire de l'alcool. On peut rapprocher cet abaissement du point de fusion de celui que j'ai constaté pour les éthers du pentachlorophénol et des acides de la série grasse (1).

Les solutions aqueuses de soude et de potasse sont sans action à froid ; mais, à l'ébullition, ces éthers se saponifient très lentement. Cette saponification se produit très rapidement avec les solutions alcooliques de soude ou de potasse.

Carbonate de pentachlorophényle et de méthyle $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^1\text{H}^3 \end{smallmatrix}$.

— Aiguilles incolores, d'autant plus minces que le corps est plus pur, fusibles à 137°, lentement solubles dans le benzène, la ligroïne, etc., très peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},2031 ; AgCl, 3^{gr},4471 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 54.43 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 54.69.

2° Matière, 0^{gr},4024 ; CO^2 , 0^{gr},4371 ; H^2O , 0^{gr},0483 — soit en centièmes, trouvé : C, 29.66 ; H, 1.20 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^5\text{O}^3$: C, 29.58 ; H, 0.92.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 322,5 ; calculé, 324,5.

(1) Et. BARRAL, *Thèse de Paris*, 1895.

Carbonate de pentachlorophényle et d'éthyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ —

Gros prismes incolores, fusibles à 66°, très solubles dans le benzène, etc., assez solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse : Matière, 0^{gr},2538 ; AgCl, 0^{gr},5347 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 52.09 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^5\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 52.43.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 347 ; calculé, 338,5.

Carbonate de pentachlorophényle et de propyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ —

— Petits cristaux micacés, légèrement nacrés, fusibles à 58°, très solubles dans le benzène, etc.

Analyse : Matière, 0^{gr},2400 ; AgCl, 0^{gr},4852 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 49.99 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 50.35.

Carbonate de pentachlorophényle et d'isopropyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ —

— Petits cristaux groupés en choux-fleurs, fusibles à 58°, très solubles dans le benzène, etc.

Analyse : Matière, 0^{gr},1913 ; AgCl, 0^{gr},3882 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 50.31 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 50.35.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 362 ; calculé, 353,5.

Carbonate de pentachlorophényle et de butyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix}$ —

Très gros prismes incolores, fusibles à 59°, très solubles dans les dissolvants précédents.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},1290 ; AgCl, 0^{gr},3694 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 48.33 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 48.43.

2° Matière, 0^{gr},3113 ; CO^2 , 0^{gr},4106 ; H^2O , 0^{gr},0735 — soit en centièmes, trouvé : C, 35.97 ; H, 2.30 — calculé : C, 36.02 ; H, 2.45.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 360,4 ; calculé, 366,5.

Carbonate de pentachlorophényle et d'isobutyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix}$ —

— Très gros prismes aplatis, incolores, fusibles à 58°, très solubles dans les dissolvants déjà indiqués.

Analyse : Matière, 0^{gr},2716 ; AgCl, 0^{gr},5326 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 48.49 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 48.43.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 365 ; calculé 366,5.

Carbonate de pentachlorophényle et d'isoamyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^5\text{H}^{11} \end{smallmatrix}$ —

Petites aiguilles groupées en choux-fleurs, fusibles à 54°, très solubles dans les dissolvants.

Analyse : Matière, 0^{gr},2662 ; AgCl, 0^{gr},5052 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 46.94 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{Cl}^5\text{O}^3$: Cl, 46.65.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 408 ; calculé, 380,5.

Carbonate de pentachlorophényle et d'heptyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O.C}^5\text{Cl}^{15} \\ \text{O.C}^7\text{H}^{15} \end{smallmatrix}$ —

Corps liquide, huileux, décomposable par la chaleur. J'ai réussi à l'obtenir à peu près pur en opérant comme je l'ai indiqué ci-dessus, c'est-à-dire en séparant l'alcool heptylique et le carbonate d'heptyle (liq. oléagineux, incolore, bouillant à 186° sous 18 mm.) par la distillation dans le vide, puis le carbonate de pentachlorophényle par refroidissement.

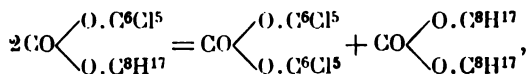
Analyse : Matière, 0^{gr},5103 ; AgCl, 0^{gr},8790 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 42.59 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{Cl}^{15}\text{O}^3$: Cl, 43.45.

Carbonate de pentachlorophényle et d'octyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O.C}^6\text{Cl}^{15} \\ \text{O.C}^8\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$ —

Liquide oléagineux décomposable par la chaleur.

En cherchant à le séparer par rectification dans le vide, j'ai obtenu un liquide passant à 220-260° sous 20 mm., se décomposant et contenant 25,44 de chlore (théorie 43,45) ; le liquide brun resté dans le ballon, séparé du carbonate de pentachlorophényle par refroidissement, contenait seulement 28,90 de chlore.

Par une nouvelle distillation dans le vide de ce dernier produit, il y a décomposition plus avancée avec formation d'HCl, il distille un peu d'un liquide jaune contenant seulement 13,76 0/0 de chlore ; le résidu noirâtre resté dans le ballon laisse déposer par refroidissement du carbonate neutre de pentachlorophényle. Sous l'influence de la chaleur, il y a donc eu décomposition du carbonate mixte en carbonates neutres :



décomposition qui se produit avec tous ces carbonates à une température plus ou moins élevée.

Carbonate de pentachlorophényle et d'allyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O.C}^6\text{Cl}^{15} \\ \text{O.C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ —

Petits cristaux blancs micacés et nacrés, fusibles à 57°, très solubles dans le benzène, etc.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},2558 ; AgCl, 0^{gr},5263 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 50.87 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{Cl}^{15}\text{O}^3$: Cl, 50.64.

2° Matière, 0^{gr},3230 ; CO^2 , 0^{gr},4080 ; H^2O , 0^{gr},0525 — soit en centièmes, trouvé : C, 34.38 ; H, 1.80 — calculé : C, 34.23 ; H, 1.42.

Cryoscopie (benzène) : trouvé, 364 ; calculé, 350,5.

Carbonate de pentachlorophényle et de benzyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O.C}^6\text{Cl}^{15} \\ \text{O.C}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ —

— Petites aiguilles blanches groupées en choux-fleurs, fusibles

à 116°, un peu moins solubles que les précédents dans les divers dissolvants, surtout dans l'éther de pétrole.

Il se produit aussi en faisant réagir le chlorocarbonate de benzyle sur le pentachlorophénate de sodium.

Sa faible solubilité à froid dans l'éther de pétrole, rend difficile la purification, pour le séparer du carbonate neutre de pentachlorophényle.

Analyse : Matière, 0^{gr},2351 ; AgCl, 0^{gr},4260 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 44.80 — calculé pour C¹⁴H⁷Cl⁵O³ : Cl, 44.92.

Cryoscopie (benzène) : 1° trouvé, 432 ; 2° trouvé, 425 ; calculé, 400,5.

N° 153. — Préparation du pentachlorophénol ;
par MM. Et. BARRAL et L. JAMBON.

Le pentachlorophénol est fort difficile à obtenir à l'état de pureté, en quantités notables ; aussi, avons-nous fait un grand nombre d'essais pour déterminer dans quelles conditions il est préférable de se placer afin d'obtenir du pentachlorophénol pur et en quantité suffisante pour nos recherches.

Le pentachlorophénol a été obtenu par différentes méthodes : 1° pour la première fois par chloruration de la chlorisatinase (Laurent) (1) ; 2° dans la réaction d'un excès de protochlorure d'iode sur le phénol (Schutzenberger) (2) ; 3° en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de 3 parties de phénol et de 1 partie de SbCl³ (Merz et Weith) (3) ; 4° dans la réaction, à chaud, de la glycérine sur le benzène perchloré (Weber et Wolff) (4) ; 5° en faisant passer un excès de chlore dans une solution d'acétate de métachloracétanilide, M. Beilstein (5) a obtenu le bichlorure de pentachlorophénol C⁶Cl⁷.OH transformable en pentachlorophénol par l'action des alcalis ou de l'alcool, à chaud ; 6° par chloruration de l'anisol en présence de SbCl⁵, M. L. Hugounenq (6) a préparé de l'hexachlorophénol α décomposable en pentachlorophénol par la potasse ; 7° en chlorurant le phénol en présence du perchlorure de fer anhydre (Et. Barral) (7) ; 8° en faisant passer du

(1) *Ann. Chim. Phys.*, t. 3, p. 497 ; t. 38, p. 313.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1865, p. 103.

(3) *D. ch. G.*, t. 5, p. 468.

(4) *Ibid.*, t. 18, p. 335.

(5) *Ibid.*, t. 11, p. 2, 182.

(6) *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1890.

(7) *Thèse de Paris*, 1895.

chlore dans du phénol additionné d'un peu d'iode (Et. Barral) (1).

Les conditions de bonne préparation de l'hexachlorophénol α ont été étudiées, par l'un de nous (2), pour la préparation au moyen du chlorure d'antimoine ou de l'iode; nous avons constaté qu'il faut prendre à peu près les mêmes précautions pour préparer le pentachlorophénol, corps intermédiaire.

Les trois seuls moyens pratiques et économiques de préparation du pentachlorophénol consistent à chlorurer du phénol en présence de l'un des trois corps suivants : 1° chlorure d'antimoine; 2° iode; 3° perchlorure de fer anhydre.

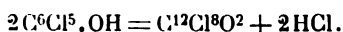
Toutefois, ces méthodes ne donnant pas toujours de bons résultats et les rendements ayant varié, dans nos expériences, de 10 à 95 0/0, il était important de faire varier les conditions d'expérience pour arriver à une méthode donnant régulièrement du pentachlorophénol avec un bon rendement. Nous donnons un résumé très succinct des conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir du pentachlorophénol pur, avec un bon rendement :

I. — Le chlorurant doit être employé en petite quantité pour éviter la formation de matières goudronneuses noirâtres ou rougeâtres; nous avons trouvé que les proportions les plus convenables sont : 4 à 5 0/0 de trichlorure d'antimoine; 2 à 3 0/0 d'iode; 3 à 4 0/0 de perchlorure de fer anhydre.

Un excès de chlorurant augmente non seulement la proportion des goudrons, mais encore la quantité de perchlorodioxydiphénylène formé aux dépens du pentachlorophénol, dont la température de décomposition est abaissée. En diminuant, au contraire, la proportion du chlorurant, la durée de l'opération est plus grande, mais le produit est plus pur; pour l'iode surtout, on peut très bien en employer moins de 0,50 0/0 du phénol employé, l'opération marche bien, quoique lentement.

II. — Le chlorurant doit être ajouté, non pas directement au phénol, dès le début de l'opération, mais seulement lorsque le phénol a été transformé en trichlorophénol; on diminue ainsi de beaucoup la proportion des matières goudronneuses.

III. — Malgré le point de fusion élevé (186°) du pentachlorophénol, on ne doit pas chauffer au-delà de 135-140°, afin d'éviter que le pentachlorophénol, sous l'influence du chlorurant (surtout SbCl_5 et SbCl_3), se décompose en perchlorodioxydiphénylène et HCl :

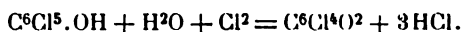


(1) *Bull. Soc. chim.*, 1899, p. 390.

(2) *Bull. Soc. chim.*, juin 1894, p. 557.

Dans une préparation faite avec 4 0/0 de SbCl_3 , la température s'étant élevée à 165-170° pendant quelques heures, le pentachlorophénol a été transformé en perchlorodioxydiphénylène dans la proportion de 50 0/0; dans une autre expérience, elle a été de 10 0/0 à 150°.

IV. — Le chlore doit être parfaitement sec, pour éviter la formation de quinone tétrachlorée :



La purification du pentachlorophénol obtenu est fort difficile; en employant les méthodes indiquées, le produit est toujours colore même après une dizaine de cristallisations. Grâce au bioxyde de sodium, nous avons réussi à donner un mode de purification rapide et aussi parfait que possible.

Le rendement est très variable; tandis que dans certaines mauvaises préparations faites avec SbCl_3 , il n'a pas dépassé 10 0/0, nous sommes parvenus à obtenir le pentachlorophénol avec un rendement de 95 0/0 de la quantité théorique, dans les cas les plus favorables, par chloruration en présence du perchlorure de fer anhydre. Pour chacun des trois chlorurants, le maximum a été : 80 0/0 avec le trichlorure d'antimoine, 85 à 90 0/0 avec l'iode, 95 0/0 avec le perchlorure de fer anhydre.

Préparation. — Dans une cornue tubulée d'environ 3 litres, on met 1 kilogr. de phénol synthétique; après l'avoir tarée, on la place dans un bain d'huile muni d'un régulateur et d'un thermomètre; un flacon vide suivi de flacons à eau tarés, permettront de recueillir HCl et de suivre la marche de l'opération. L'appareil étant ainsi préparé, on fait passer un courant de chlore sec, sans chauffer; le chlore est complètement absorbé avec dégagement de chaleur.

Lorsque l'atmosphère de la cornue se colore en jaune par un excès de chlore, le phénol est presque entièrement transformé en trichlorophénol, ce dont on peut s'assurer en pesant la cornue. On fait alors tomber dans la cornue 30 à 40 gr. de perchlorure de fer anhydre et on continue à faire passer le chlore, en élevant peu à peu la température du bain d'huile, sans dépasser 135-140°; on arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids indique la transformation complète du phénol en pentachlorophénol.

Le produit obtenu est traité à froid par le double de son poids d'éther de pétrole, afin d'enlever le peu de matières visqueuses qui se produisent toujours, mais en quantité bien moindre que dans les autres procédés. Le résidu, complètement privé de l'excès

d'éther de pétrole par évaporation à l'air, est traité à chaud par une solution de soude caustique. La dissolution étant effectuée, on ajoute peu à peu du bioxyde de sodium dans la proportion de 2 à 3 0/0 du poids du pentachlorophénol; puis, après filtration de cette solution de pentachlorophénate de sodium, on ajoute un léger excès d'HCl afin de précipiter le pentachlorophénol. Celui-ci, lavé d'abord par décantation, puis recueilli sur un filtre, est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que le liquide passe incolore.

On fait alors cristalliser dans le benzène chaud.

Le pentachlorophénol obtenu est incolore et très pur à la première cristallisation; il fond à 186° et nous a donné pour le dosage du chlore : 66,46; 66,47 et 66,71 (théorie 66,60).

N° 154. — Sur quelques pentachlorophénates ;
par M. L. JAMBON.

Les pentachlorophénates dérivent du pentachlorophénol $C^6Cl^5.OH$, par substitution d'un métal ou d'un radical à H. J'ai préparé quelques pentachlorophénates par les deux procédés suivants :

I. — En faisant bouillir pendant une heure environ, du pentachlorophénol bien pulvérisé, avec une base telle que l'ammoniaque, une solution de soude ou de potasse, baryte, etc. On filtre la solution bouillante, on laisse cristalliser et on recueille très rapidement les cristaux formés, en ayant soin de vite les essorer, car en présence de l'air ils absorbent un peu d'acide carbonique. C'est ainsi que j'ai préparé les pentachlorophénates de lithium, d'ammonium, de sodium, de potassium, de calcium, de strontium, de baryum et d'aniline.

II. — Par double décomposition entre un pentachlorophénate alcalin et un sel soluble. Cette méthode convient pour préparer ceux qui sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Mais par ce second procédé il faut opérer à chaud et en solution *absolument neutre*, sans quoi on s'expose à obtenir, si le liquide est alcalin, des pentachlorophénates insolubles renfermant des oxydes également insolubles; ou, si le liquide est acide, un excès de pentachlorophénol.

Une molécule de pentachlorophénol est dissoute dans de l'eau contenant un peu plus d'une molécule de soude ou de potasse; on ajoute goutte à goutte et en remuant, de l'acide azotique très étendu, jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité de pentachlorophénol insoluble. L'acide azotique sature d'abord l'excès

d'alcali puis met en liberté un peu de pentachlorophénol que l'on sépare par filtration.

A cette solution claire de pentachlorophénate exempte d'excès d'alcali, on ajoute une dissolution contenant une molécule d'un sel neutre d'argent, de plomb, etc.

Propriétés. — Les pentachlorophénates sont des corps solides; beaucoup sont cristallisés en longues aiguilles ou en prismes aplatis, généralement orthorhombiques. Les uns sont insolubles, dans l'eau, par exemple ceux de plomb, d'argent, etc.; d'autres sont assez solubles, tels sont ceux de nickel, cobalt; enfin quelques-uns sont très solubles, tel est le cas de ceux de calcium et de lithium. L'alcool en dissout quelques-uns, tous sont insolubles dans le benzène, la ligroïne, etc. Ils sont tous décomposés par les acides même les plus faibles. L'acide carbonique de l'air, surtout en présence de l'eau en décompose un certain nombre en produisant du pentachlorophénol et du carbonate de la base; ceux de potassium, de sodium, de lithium, de calcium, de strontium et de baryum sont les plus altérables.

Les pentachlorophénates d'ammonium, de phénylhydrazine et d'aniline, moins stables encore, sont dissociés à l'air.

La chaleur les décompose en chlorure du métal et perchlorodioxidiphénylène :



Pentachlorophénate de lithium $\text{C}^6\text{Cl}^5.\text{OLi} + \text{H}^2\text{O}$. — Il se présente sous forme de belles aiguilles blanches très solubles dans l'eau. Il absorbe très facilement l'acide carbonique de l'air en se décomposant en pentachlorophénol et carbonate de lithium.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},7930; perte à 110°, 0^{gr},0508 — Eau 0/0, 6.25; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OLi} + \text{H}^2\text{O}$, 6.18.

2° Matière, 0^{gr},2283; sulfate de lithium, 0^{gr},0450 — lithium 0,0, 2.52; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OLi}$, 2.57.

Pentachlorophénate de sodium $\text{C}^6\text{Cl}^5.\text{ONa} + \text{H}^2\text{O}$. — Indiqué sans analyse par Mertz et Weith (1), il est formé de belles aiguilles blanches micacées, solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool. Ces cristaux absorbent très facilement l'acide carbonique de l'air.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},8822; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0537 — Eau 0/0, 6.08; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{ONa} + \text{H}^2\text{O}$, 5.88.

2° Matière, 0^{gr},1128; sulfate de sodium, 0^{gr},0281 — Sodium 0/0, 8.07; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{ONa}$, 7.98.

(1) *D. ch. G.*, t. 5, p. 468.

antachlorophénate de potassium $C^6Cl^5.OK + H^2O$. — Obtenu la première fois par Mertz et Weith (1), mais non analysé, allise en beaux prismes blancs, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

analyses : 1° Matière, 0^{gr},8491 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},1612 — 0/0, 18.97 ; théorie pour $C^6Cl^5.OK + H^2O$, 19.14.

Matière, 0^{gr},1737 ; sulfate de potassium, 0^{gr},0495 — Potas- 0/0, 12.79 ; théorie pour $C^6Cl^5.OK$, 12.82.

antachlorophénate d'ammonium $C^6Cl^5.OAzH^4 + 2H^2O$. — alé par Merz et Weith, cristallise dans l'ammoniaque bouilliss en longues aiguilles flexibles, peu solubles dans l'eau froide, z solubles dans l'alcool. Ce sel se dissocie très facilement et rapidement.

analyse : Matière, 0^{gr},3612 ; AgCl, 0^{gr},9234 — Chlore 0/0, 63.21 ; rie pour $C^6Cl^5.OAzH^4$, 62.71.

ii cherché à déterminer l'eau à 110°, mais en même temps y a perte d'eau, AzH³ se volatilise. J'ai obtenu les résultats ints :

analyse : Matière, 0^{gr},5730 ; perte à 110°, 0^{gr},0699 — Eau zH³ 0/0, 16.03 ; théorie pour $C^6Cl^5.OH.AzH^3 + H^2O$, 11.62, et $C^6Cl^5.OH.AzH^3 + 2H^2O$, 16.61.

antachlorophénate de calcium $(C^6Cl^5O)^2Ca$. — Il peut s'obtenir es deux procédés ; il se présente sous forme de petites aiguilles es, soyeuses, très solubles dans l'eau et insolubles dans le ène.

analyse : Matière, 0^{gr},4233 ; sulfate de calcium, 0^{gr}.1082 — um trouvé 0/0, 7.05 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Ca$, 7.00.

antachlorophénate de strontium $(C^6Cl^5O)^2Sr + 2H^2O$. — Belles lles blanches, assez solubles dans l'eau froide, plus solubles ud, infusibles mais se décomposant au rouge.

analyses : 1° Matière, 0^{gr},7431 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0403 — 0/0, 5.44 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Sr + 2H^2O$, 5.50.

Matière, 0^{gr},3597 ; sulfate de strontium 0^{gr},1064 — Stron- 0/0, 14.11 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Sr$, 14.15.

antachlorophénate de baryum $(C^6Cl^5O)^2Ba + 2H^2O$. — Belles lles blanches, un peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus ud.

analyses : 1° Matière, 0^{gr},4418 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0241 — 0/0, 5.45 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Ba + 2H^2O$, 5.45.

2° Matière, 0^{gr},1984 ; sulfate de baryum, 0^{gr},0688 — Baryum 0/0, 20.39 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Ba$, 20.5.

Pentachlorophénate de magnésium $(C^6Cl^5O)^2Mg + 10H^2O$. — Petites aiguilles blanches peu solubles dans l'eau.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},4059 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},1040 — Eau 0/0, 25.61 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Mg + 10H^2O$, 24.50.

2° Matière, 0^{gr},3736 ; sulfate de magnésium, 0^{gr},0893 — Magnésium 0/0, 4.81 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Mg$, 4.80.

Pentachlorophénate de zinc $(C^6Cl^5O)^2Zn + H^2O$. — Petites aiguilles presque insolubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},3434 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0762 — Eau 0/0, 2.62 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Zn + H^2O$, 2.88.

2° Matière, 0^{gr},1431 ; sulfate de zinc, 0^{gr},0384 — Zinc 0/0, 10.85 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Zn$, 10.90.

Pentachlorophénate de cobalt $(C^6Cl^5O)^2Co + 4H^2O$. — Belles aiguilles violettes couleur fleur de pêcher, devenant gris cendre à chaud et noircissant au rouge sans fondre.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},3223 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0320 — Eau 0/0, 9.93 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Co + 4H^2O$, 9.66.

2° Matière, 0^{gr},3043 ; sulfate de cobalt, 0^{gr},0747 — Cobalt 0/0, 9.40 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Co$, 10.00.

Pentachlorophénate de nickel $(C^6Cl^5O)^2Ni + 8H^2O$. — Belles aiguilles vertes, solubles dans l'eau, surtout à chaud, insolubles dans le benzène et l'alcool.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},4071 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0821 — Eau 0/0, 20.16 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Ni + 8H^2O$, 19.63.

2° Matière, 0^{gr},3988 ; sulfate de nickel, 0^{gr},1038 — Nickel 0/0, 9.90 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Ni$, 10.00.

Pentachlorophénate de cuivre $(C^6Cl^5O)^2Cu + \frac{1}{2}H^2O$. — Poudre amorphe, rouge brun foncé tirant un peu sur le violet, complètement insoluble dans l'eau, même à chaud, un peu soluble dans l'alcool.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},7692 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0101 — Eau 0/0, 1.30 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Cu + \frac{1}{2}H^2O$, 1.49.

2° Matière, 0^{gr},2886 ; oxyde de cuivre, 0^{gr},0382 — Cuivre 0/0, 10.57 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Cu$, 10.60.

Pentachlorophénate mercurique $(C^6Cl^5O)^2Hg + 2H^2O$. — Poudre amorphe, jaune canari, insoluble dans tous les dissolvants.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},2662 ; perte d'eau à 110°, 0^{gr},0126 — Eau 0/0, 1.73 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Hg + 2H^2O$, 4.78.

2° Matière, 0^{gr},2504 ; mercure, 0^{gr},0640 — Mercure 0/0, 26.91 ; théorie pour $(C^6Cl^5O)^2Hg$, 27.35.

Pentachlorophénate de plomb ($\text{C}^6\text{Cl}^5\text{O}$) ^2Pb . — Poudre blanche, amorphe, très dense, insoluble dans les dissolvants neutres.

Analyses : 1° A 110°, ce sel ne perd pas d'eau.

2° Matière, 0^{gr}.4128 ; sulfate de plomb, 0^{gr}.1623 — Plomb 0/0, 27.26 ; théorie pour ($\text{C}^6\text{Cl}^5\text{O}$) ^2Pb , 27.98.

Pentachlorophénate d'argent $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OAg}$. — Poudre jaune orangé, amorphe, insoluble dans l'eau et se conservant parfaitement à la lumière, sans altération, lorsqu'il est exempt d'oxyde.

Analyses : 1° A 110° il ne perd pas d'eau.

2° Matière, 0^{gr}.1847 ; argent, 0^{gr}.0532 — Argent 0/0, 28.83 ; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OAg}$, 28.91.

Pentachlorophénate d'aniline $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2$. — Se présente également en petites aiguilles blanches soyeuses fondant à 87-88°, mais ce corps se dissocie assez facilement à l'air.

Dosage du chlore : Substance, 0^{gr}.0844 ; AgCl, 0^{gr}.1689 — Chlore 0/0, 49.50 ; théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OHC}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$, 49.44.

Je signalerai encore le pentachlorophénate de phénylhydrazine $\text{C}^6\text{Cl}^5.\text{OH}.\text{AzH}^2\text{-AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$, obtenu par MM. Hugounenq et Barral ; ce sont des aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 114-115°, s'altérant rapidement par dissociation.

(Institut chimique de Lyon, laboratoire de M. Barral.)

N° 155. — Sur quelques dérivés iodés de la méthylphénylcétone ; par M. A. COLLET.

Dans un travail inséré l'année dernière aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (t. 128, p. 312), j'ai décrit quelques cétones aromatiques iodées, obtenues par l'action de l'iodure de potassium sur une dissolution alcoolique des cétones chlorées ou bromées correspondantes.

Préparée par ce procédé, l'iodométhylphénylcétone $\text{CH}^3\text{ICOC}^6\text{H}^5$ se présente en aiguilles incolores, fusibles à 29°, 5-30°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le sulfure de carbone ; ses dissolutions se colorent plus rapidement à la lumière que les cristaux eux-mêmes. Ses vapeurs irritent vivement les yeux. Oxydée à 100° par une dissolution alcaline de permanganate de potasse, elle donne de l'acide benzoïque. Chauffée avec de l'hydrate de plomb récemment précipité, en suspension dans l'eau, elle est transformée en benzoylcarbinol. L'acétate de potassium en solution alcoolique a donné l'éther acétique du même alcool cétonique.

L'iodométhylphénylcétone a été aussi étudiée par MM. Paal et

Stern (*D. ch. G.*, t. 32, p. 532), Lucas (*Ibid.*, t. 32, p. 600). M. J. U. Nef vient de l'obtenir récemment en partant du phénylacétylène iodé [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 308, p. 264, et *Bull.* (3) t. 24, p. 183].

J'ai préparé depuis quelques nouveaux dérivés iodés de la méthylphénylcétone. Ils ont été obtenus en chauffant au bain-marie vers 60-70° une dissolution alcoolique des cétones chlorées ou bromées correspondantes avec un léger excès d'iodure de potassium réduit en poudre fine; on agite fréquemment. On filtre la liqueur chaude afin d'éliminer le chlorure ou le bromure de potassium formé; la cétone iodée se dépose par refroidissement en cristaux plus ou moins jaunâtres. Une ou deux nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant, surtout en présence du noir animal, suffisent pour purifier le produit.

La constitution de ces dérivés a été contrôlée en les oxydant par le permanganate de potasse en solution alcaline. On chauffe au bain-marie, jusqu'à décoloration, 5 gr. de cétone avec la quantité calculée de réactif. On filtre pour séparer le dépôt d'oxyde de manganèse, on concentre le liquide filtré, on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide aromatique qui a pris naissance. Ce dernier est lavé, séché, puis soumis à la sublimation ou à une cristallisation dans l'éther. On en prend ensuite le point de fusion par la méthode du tube capillaire.

I. *Iodométhyl-p.-chlorophénylcétone* $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{COC}^6\text{H}^4\text{Cl}$ (1.4). — Obtenue par l'action de la chlorométhyl-p.-chlorophénylcétone (10 gr.) sur KI (9 gr.).

Aiguilles incolores, éclat soyeux, fusibles à 75°,5. Oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline, ce dérivé donne de l'acide p.-chlorobenzoïque fondant à 235°.

Analyse. Trouvé : I, 44.74; Cl, 12.94 — Calculé : I, 45.27; Cl, 12.65.

II. *Iodométhyl-p.-bromophénylcétone* $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{COC}^6\text{H}^4\text{Br}$ (1.4). — Préparée en chauffant 8 gr. KI avec 10 gr. de chlorométhyl-p.-bromophénylcétone en solution alcoolique. Jolies aiguilles blanches, fusibles à 90°. Soumise à l'action oxydante du permanganate de potasse en solution alcaline, cette cétone bromo-iodée donne de l'acide p.-bromobenzoïque fondant à 251°.

Analyse. Trouvé : I, 39.41; Br, 24.53 — Calculé : I, 39.07; Br, 24.61.

III. *Di-iodométhylphénylcétone* $\text{CHI}_2\text{COC}^6\text{H}_5$. — On chauffe au bain-marie la méthylphénylcétone dichlorée dissoute dans 5 à 6 fois son poids d'alcool, avec un excès de KI. La liqueur versée dans

eau, abandonne une huile brune, dense, distillant sous la pression atmosphérique au-delà de 200° en se décomposant; pendant toute la durée de l'opération, il se dégage d'abondantes vapeurs violettes d'iode. Elle peut cependant distiller sans altération notable sous une pression de 25 à 30 mm. de mercure. Elle est insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène. Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde rapidement en donnant de l'acide benzoïque.

Le dosage de l'iode dans ce produit a donné les résultats suivants; trouvé : I, 68.42 — Calculé : I, 68.27.

IV. *Diiodométhyl-p.-chlorophénylcétone* $\text{CHI}_2\text{COC}^6\text{H}^4\text{Cl}$ (1.4). — Obtenue par l'action de KI (11 gr.) sur le dérivé dibromé correspondant (10 gr.). Petits cristaux incolores, fusibles à 111-112°; chauffés à 100° avec une dissolution alcaline de permanganate de potasse, ils donnent de l'acide p.-chlorobenzoïque.

Analyse. Trouvé : I, 61.96; Cl, 8.65 — Calculé : I, 62.48; Cl, 8.73.

V. *Diiodométhyl-p.-bromophénylcétone* $\text{CHI}_2\text{COC}^6\text{H}^4\text{Br}$ (1.4). — Obtenue en chauffant le dérivé dibromé correspondant (10 gr.) en dissolution alcoolique, avec 10 gr. KI. Cristaux incolores, fus. à 119-120°; oxydés en milieu alcalin par le permanganate de potasse, ils donnent de l'acide p.-bromobenzoïque.

Analyse. Trouvé : I, 55.76; Br, 18.04 — Calculé : 56.31; Br, 17.73.

VI *Triiodométhylphénylcétone* $\text{CI}_3\text{COC}^6\text{H}^5$. — On chauffe au bain-marie une dissolution de méthylphénylcétone trichlorée (10 gr.) dans 5 fois son poids d'alcool, avec 23 gr. KI. La liqueur brunit fortement; versée dans un excès d'eau froide, elle laisse se séparer une huile brune, dense, se décomposant avec émission d'abondantes vapeurs violettes lorsqu'on la distille sous la pression ordinaire; ses vapeurs sont très irritantes. Insoluble dans l'eau, elle est miscible avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Soumise à l'oxydation, au moyen d'une dissolution alcaline de permanganate de potasse, elle donne de l'acide benzoïque.

Le dosage de l'iode dans ce produit a donné des résultats un peu faibles; malgré une digestion prolongée sur KI, il renferme encore du chlore.

Les cétones iodées cristallisées décrites dans cette note sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à la température ordinaire, plus solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, l'acide acétique. Ces dissolutions exposées à la lumière se colorent rapidement en brun ou en rouge violacé

par suite de la mise en liberté d'un peu d'iode. Les vapeurs de ces mêmes dérivés irritent vivement les yeux, surtout à chaud.

N° 156. — Sur le dosage acidimétrique de l'acide protocatéchique; par M. Henri IMBERT.

Dans une communication faite en collaboration avec M. Astruc et présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 3 janvier 1900, nous avons indiqué que l'acide protocatéchique se conduit sensiblement comme monobasique à la phthaléine du phénol. Le même phénomène, avons-nous dit, s'observe avec l'éther méthylique (acide vanillique) et nous ajoutions : le virage est toutefois un peu incertain.

Depuis lors un article paru dans ce bulletin (1), sur la même question semble infirmer les premiers résultats obtenus par nous. J'ai pensé qu'il y avait lieu de reprendre la question, et comme on le verra, il découle de mes nouvelles expériences une confirmation complète de notre assertion antérieure.

J'ai opéré avec un acide protocatéchique du commerce qui était blanc grisâtre et possédait une légère odeur résineuse. Par simple cristallisation dans l'eau bouillante, il s'est formé des cristaux incolores et non *jaune vif*, dépourvus de toute odeur. Or, Berthelot et Jungfleisch (*Traité de chimie organique*), le dictionnaire de chimie de Wurtz, indiquent l'acide protocatéchique comme incolore. Barth qui l'a isolé conseille même de prendre, dans la série de manipulations à effectuer, seulement les parties incolores du précipité plombique au moyen duquel il prépare ce corps. Il serait d'ailleurs, assez surprenant que cet acide fût jaune puisque les acides monoxxy et trioxybenzoïques sont incolores, et que l'acide vanillique, l'acide pipéronillique, la vanilline, le pipéronal ne sont pas colorés, et cette considération, en dehors d'indications précises, conduit déjà *a priori* à considérer l'a.-protocatéchique comme constitué à l'état de pureté par des cristaux incolores.

La température de fusion de l'a.-protocatéchique est, d'après Hlasiwetz, 199°, d'après Barth et Schmidt 194°. Celui que j'ai obtenu par recristallisation a commencé à fondre à 194°, il était en fusion complète à 195°. De plus, après une dessiccation de quatre heures à l'étuve à 105°, il a perdu 10,59 0/0 d'eau; alors que l'acide protocatéchique contient une molécule d'eau de cristallisation

(1) MASSOL, *Bull. Soc. chim.*, t. 23, p. 331.

soit 10,46 0/0. Tels sont les caractères de l'échantillon qui a servi à répéter mes expériences acidimétriques.

Une solution de cet acide ne donne aucune coloration jaune d'or, même lorsqu'on a ajouté sensiblement une molécule d'alcali (soude ou potasse) pour une molécule d'acide. Le seul phénomène que l'on observe est un brunissement de la liqueur qui commence au voisinage de la saturation du carboxyle et devient plus rapide lorsqu'on a dépassé ce point de saturation.

Si on opère avec de la potasse par exemple, en présence de phtaléine, le virage peu net, il est vrai, se produit sensiblement au voisinage de une molécule, et il vaut mieux alors effectuer le dosage par touche ainsi que je l'ai indiqué à diverses reprises dans d'autres communications, en prélevant une goutte du liquide à essayer, et la laissant tomber sur une goutte de solution alcoolique de réactif indicateur déposée sur un fond blanc. On perçoit alors avec facilité l'apparition de la plus faible teinte rose. C'est ainsi qu'ont été effectuées les opérations suivantes, soit avec la potasse, soit avec la soude.

0^{gr},1725 d'acide desséché à 105° ont été dissous dans 50 à 100 cc. d'eau à chaud. Après refroidissement le liquide a été titré avec une solution à 5,6 0/00 de potasse. Il a fallu 11^{cc},7 de cette solution, ce qui, en supposant l'acide monobasique indiquerait la présence de 0^{gr},180 d'acide, ou mieux une molécule d'acide exige pour le virage 1,04 mol. et non 1,5 mol. de potasse.

La même opération a été effectuée avec une solution de soude à 4^{gr},49 0/00. La quantité d'acide employée était 0^{gr},2173. Il a fallu 13^{cc},2 de liqueur alcaline, ce qui indiquerait la présence de 0^{gr},228 d'acide; en d'autres termes une molécule de ce dernier exigerait 1,05 mol. d'alcali.

En aucun cas on ne saurait prendre comme fin de la réaction, avec la phtaléine dans le liquide, la teinte qui se produit lorsqu'on a ajouté 1,5 mol. de base. Le liquide est alors d'un rouge violet intense.

En dehors de la coloration brune qui se produit par l'action de l'oxygène de l'air sur l'acide neutralisé, c'est-à-dire par oxydation du sel formé, je n'ai jamais observé les virages particuliers qui ont été signalés. Il est vrai que si on ajoute à une solution de protocatéchine alcalin brunie à l'air, un acide minéral pour mettre l'acide organique en liberté, on obtient une liqueur jaune, qui donnerait peut-être des cristaux jaune vif, d'acide protocatéchique; mais en dehors de la difficulté qu'il y aurait à saisir en solution un virage *net jaune d'or*, on opérerait dans ces conditions sur un acide impur.

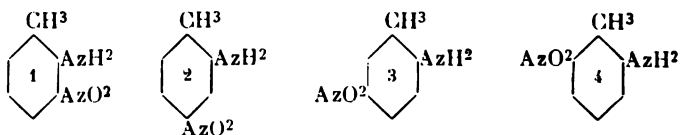
Je crois donc pouvoir maintenir mes conclusions antérieures : l'acide protocatéchique se conduit à la phénolphthaléine comme un acide sensiblement monobasique, en tenant compte des difficultés de virage que j'avais indiquées précédemment.

N° 157. — Recherches faites dans le but de déterminer l'influence de la position de divers chromogènes dans la molécule sur la nuance et les propriétés des matières colorantes ; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

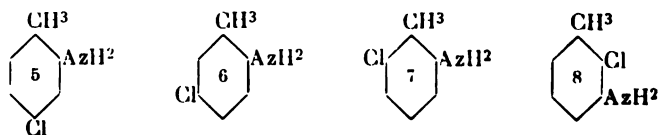
Nous nous sommes proposé d'étudier quelle peut être l'influence de la position respective des groupes chromogènes AzH^2 (ou $Az=Az$), AzO^2 et Cl sur la nuance et les propriétés des matières colorantes azoïques dérivées des bases nitrées et chlorées ; nous avons commencé cette étude par l'examen des colorants dérivés des nitro-o-toluidines qui sont toutes connues et de la plupart des monochlorotoluidines théoriquement possibles. Les matières colorantes qui nous ont servi pour cette étude comparative sont celles qui se forment en copulant le dérivé diazoïque des bases en question avec l'acide naphtholsulfonique 1.4.

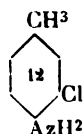
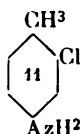
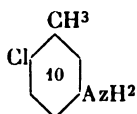
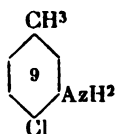
Quoique ces recherches n'aient pas donné des résultats permettant d'établir une règle quelconque sur l'influence que peut exercer la position des groupes chromogènes dans les composés examinés, nous avons cependant fait certaines observations qui pourront peut-être contribuer plus tard à la connaissance de ce sujet et nous avons aussi introduit diverses modifications dans la préparation de quelques-unes des bases étudiées ; nous ne nous occuperons de ces modifications pour le détail desquelles nous renvoyons le lecteur à un mémoire plus complet publié dans les *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. 10, p. 112, et nous passerons à l'examen des matières colorantes dérivées des bases suivantes :

Nitrotoluidines.



Chlorotoluidines.





Les matières colorantes dérivées des bases ci-dessus par diazotation et copulation avec l'acide naphtholsulfonique 1.4 ont été sayées sur laine ordinaire en bain additionné d'acide sulfurique de sel de Glauber.

Nitrotoluidines. — Ces bases donnent des nuances rouge ange à rouge ; les bases 1, 2 et 4 donnent des nuances très voisines (rouge orange), tandis que le colorant dérivé de la base 3 est nettement plus rouge.

Au point de vue de la solidité à la lumière, ces divers colorants présentent des différences caractéristiques ; celui de la base 1 est très fugace à la lumière, tandis que celui de la base 2 y résiste fort longtemps ; celui de la base 4 vient en second rang au point de vue de la fugacité, et celui de la base 3 en troisième rang. On remarquera que c'est le colorant dans lequel le groupe $Az=Az$ est dans le voisinage immédiat du groupe AzO^2 qui est le plus fugace à la lumière ; nous avons aussi observé que le dérivé correspondant de nitrotoluidine $C^6H^3.CH^3.AzH^2.AzO^2$ 1.4.3 dans lequel le groupe $Az=Az$ se trouve aussi voisin du groupe AzO^2 est, quoique un peu moins résistant, également peu solide à la lumière ; dans le dérivé de la base 1 qui nous occupe il faut remarquer que les trois groupes H^3 , $Az=Az$ et AzO^2 sont voisins ; peut-être est-ce à cette circonstance que l'on doit attribuer le peu de solidité à la lumière que présente ce colorant ?

Chlorotoluidines. — Les dérivés des chlorotoluidines correspondant à ceux des nitrotoluidines de même constitution sont une nuance nettement plus rouge et plus vive ; cette remarque concerne seulement les dérivés nitrés et chlorés de l'o-toluidine, car si l'on compare la matière colorante obtenue en partant de la nitrotoluidine $C^6H^3.CH^3.AzH^2.AzO^2$ 1.4.3 à celle du dérivé chloré correspondant, cette dernière est au contraire d'une nuance plus jaune.

Voici ce que nous avons observé en comparant entre elles les nuances des colorants obtenus avec les chlorotoluidines.

Tous ces colorants sont de nuance rouge orangé plus ou moins vive ; ceux des bases 6 et 5 sont d'une bonne nuance plus rouge que les autres ; viennent ensuite ceux des bases 9, 10, 12, 8 et 11

qui sont tous semblables entre eux, mais de nuance plus jaune que 6 et 5, enfin 7 qui est le plus jaune de tous.

Les dérivés de l'o-toluidine à l'exception de celui dans lequel le chlore est en ortho relativement à CH^3 , donnent une nuance franchement différente et plus rouge; ceux de la m-toluidine et de la p-toluidine sont tous plus jaunes que ceux-ci. Au point de vue de la solidité à la lumière des colorants examinés nous avons fait des remarques analogues à celles que nous avons signalées à propos des nitrotoluidines.

Le dérivé de la base 8 est le plus fugace à la lumière; viennent ensuite ceux des bases 9 et 12 qui ne sont pas très solides non plus, puis 7, tandis que ceux des autres bases sont d'une bonne solidité.

La fugacité à la lumière paraît donc dépendre du voisinage du chlore et du groupe amido, ou spécialement des trois groupes CH^3 , Cl , AzH^2 lorsque Cl et AzH^2 sont voisins.

Telles sont les observations les plus importantes que nous avons eu l'occasion de faire en étudiant comparativement les colorants en question. Nous ne terminerons pas sans remercier M. le Dr Keller qui nous a aidés dans ce travail, ainsi que les « Farbwerke Höchst » qui nous ont libéralement fourni la plupart des produits nécessaires à cette étude et qui ont bien voulu essayer en teinture les divers colorants.

N° 158. — Sur la chloruration de la m.-acettoluide;
par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

Nous avons obtenu en chlorant la m.-acettoluide au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique, suivant les proportions employées, un dérivé monochloré, dichloré ou trichloré.

La *monochloro-m.-acettoluide* qui correspond, comme on le verra plus loin, à la formule $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{Cl}.\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ 1.2.5 se prépare de la manière suivante : on dissout 18 gr. de m.-acettoluide dans 60 cc. d'acide acétique cristallisable, on ajoute 17 cc. d'acide chlorhydrique, puis peu à peu, à ce mélange refroidi, une solution de 5^{gr},2 de chlorate de soude dans 20 cc. d'eau, de telle manière que la température ne dépasse pas 20°. On abandonne le tout à la température ambiante pendant 15 à 20 heures, puis on ajoute de l'eau au produit de la réaction. La monochloro-acettoluide se dépose sous la forme d'une huile brune; on décante l'eau qui surnage et l'on reprend l'huile en question avec de l'éther. Après avoir évaporé

on a directement saponifié le résidu en le chauffant au bain-marie de l'acide chlorhydrique.

Le produit se dissout au bout de peu de temps, puis se dépose en une masse cristalline constituée par le chlorhydrate de la base.

La dissolution de ce chlorhydrate, rendue légèrement alcaline par l'addition de soude, donne par distillation une base solide, qui, après cristallisation dans la ligroïne fond à 83° et dont le *dérivé* fond à 89°. Elle présente tous les caractères de l'*o.-chlorotoluidine* décrite par Wroblewsky (1) puis par Goldschmidt et (2) et dont la constitution a été bien établie.

La *chloro-m.-acettoluide* a été obtenue en opérant comme ci-dessus en employant pour la même quantité de m.-acettoluide l'acide chlorhydrique et 12 gr. de chlorate de soude et en maintenant la température pendant l'introduction du chlorate à l'ébullition. Le produit de la réaction, après avoir été abandonné 15 à 20 minutes à la température ambiante, dépose une masse cristalline active la séparation par addition d'eau. La *dichloroacettoluide* cristallisée plusieurs fois dans l'alcool, est en jolies aiguilles blanches, fusibles à 156°. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants : calculé pour $C^6H^3AzOCl^2$: Cl, 32.57 — trouvé : 32.65. Le *dérivé* a été saponifié en le chauffant, pendant 2 heures, au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, puis le produit saponifié, légèrement alcalin, a été distillé à la vapeur d'eau ; on a obtenu une base qui après cristallisation dans la ligroïne fond à 85° et dont le *dérivé* *acétylé* préparé de nouveau, comme contrôle de pureté, fond à 56° comme ci-dessus.

Pour déterminer la constitution de cette nouvelle base, nous l'avons transformée par la réaction de Sandmeyer en *trichlorotoluidine* : nous avons obtenu un produit cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 82°, caractères que présente un trichlorotolène décrit par Beilstein et Kuhlberg (3), possédant la composition $C^6H^2.Cl.Cl.Cl$ 1.2.4.5. Il en résulte que la nouvelle *acettoluidine* correspond comme on pouvait s'y attendre à la *o.-chlorotoluidine* $C^6H^3.CH^3.Cl.Cl$ 1.2.4.5. Son *chlorhydrate* est assez facilement soluble.

En augmentant encore les quantités de chlorate de soude et d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en employant par exemple 100 cc. du premier et 80 cc. du second, nous avons obtenu une *tri-*

1. *d. Chemie*, t. 168, p. 206.

2. *ibid.*, t. 19, p. 2443; t. 20, p. 200.

3. *d. Chemie*, t. 146, p. 317.

chloracettoluide qui, après purification par cristallisation dans l'alcool, fondait à 181° et a donné à l'analyse les résultats suivants : calculé pour $C^9H^8AzOCl^3$: Cl; 42.18 — trouvé : 42.58.

En terminant nous remercions M. le Dr Keller qui nous a aidés dans ce travail.

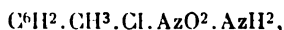
N° 159. — Nitration du m.-chlorotoluène ; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

Le m. chlorotoluène qui a servi pour ces recherches a été préparé par la méthode de Sandmeyer en partant de la m.-toluidine due à l'obligeance des Farbwerke Höchst.

En laissant digérer à la température ordinaire le m.-chlorotoluène avec de l'acide nitrique de $D = 1.52$, on obtient un mélange de dérivés *mononitrés*, dans lequel nous avons constaté la présence des deux isomères $C^6H^3.CH^3.Cl.AzO^2 1.3.4$ et $1.3.6$ en les transformant en chlorotoluidines correspondantes et déjà connues; ces bases ont été isolées l'une de l'autre au moyen de leurs dérivés acétylés qui possèdent des solubilités différentes.

Si l'on opère la nitration en présence d'acide sulfurique, il se forme, avec un rendement quantitatif, un dérivé *dinitré* dont nous avons établi la constitution comme étant celle du *chlorodinitrotoluène* $C^6H^2.CH^3.Cl.AzO^2.AzO^2 1.3.4.6$. Ce composé cristallise en belles aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles à 91°.

Il a été analysé et nous a fourni par réduction partielle, en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans sa solution alcoolique additionnée d'ammoniaque, un *chloronitroaminotoluène*



qui cristallise dans un mélange de ligroïne et de benzène en paillettes jaunes, F. 120°; par réduction complète on obtient une *chlorotoluylènediamine*, F. 123°.

Comme on pouvait s'y attendre d'après sa constitution, le chlorodinitrotoluène $1.3.4.6$ se comporte comme le *chlorodinitrobenzène* $C^6H^3.Cl.AzO^2.AzO^2 1.2.4$ et fournit des produits de condensation qui peuvent servir à la préparation de matières colorantes.

Nous avons jusqu'ici préparé la *dinitrotolyl- α -naphtylamine* en condensant le chlorodinitrotoluène avec l' α -naphtylamine et la *dinitro-oxytolylphénylamine* en le condensant avec le p.-amido-phénol.

Nous avons remarqué que, lorsqu'on chauffe la solution alcoolique de chlorodinitrotoluène avec l' α -naphtylamine en présence

soude, il se forme d'abord un produit d'addition cristallisé en fines aiguilles oranges, F. 98°; le produit de condensation $\text{H}^2.\text{CH}^3.\text{AzO}^2.\text{AzO}^2.\text{AzHC}^{10}\text{H}^7$, F. 182°,5, ne prend naissance que lorsqu'on chauffe la solution ci-dessus en tube scellé à 160° environ.

La dinitro-oxy-tolylphénylamine



se cristallise dans l'alcool en beaux cristaux rouges, ressemblant à ceux de l'acide chromique. F. 194-195°. Ce composé, chauffé avec le sulfure de sodium et du soufre dans les conditions où l'on opère pour la préparation du noir immédiat, fournit également un noir qui a paru être de nuance un peu plus bleuâtre que celui-ci.

Les détails de ces recherches seront consignés dans un mémoire qui paraîtra dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles*.

N° 160. — Note sur la sève (III); par M. Alexandre HÉBERT

Nous avons déjà soumis à l'analyse, il y a quelque temps, les sèves de différents végétaux exotiques et indigènes (1) : liane à fruit et bananier (*Musa paradisica*) du Congo; vigne (*Vitis vinifera*) de France et bananier (*Musa ensete*) de nos pays. Nous leur avons étudié des propriétés et des compositions très différentes suivant les végétaux et suivant les espèces.

Notre attention a été appelée dernièrement sur la sève ou le suc du vanillier. La vanille habituellement cultivée est l'espèce *Vanilla inifolia* Andr.; aux Antilles, on cultive cependant aussi le *V. Pomona* Schiede, qui donne une vanille de qualité très médiocre, connue dans le commerce sous le nom de « vanillon ». Dans les serres d'Europe, c'est la première espèce qui est presque exclusivement cultivée; c'est elle qui fournit la vanille du Mexique, de la Réunion, des Seychelles, etc.

Le parenchyme mou qui occupe le centre de la tige paraît contenir dans ses cellules une substance corrosive qui se trouve ailleurs répandue dans toute la plante et qui a été signalée par les anciens auteurs : « La décoction de cette vanille, dit Chevalier, sert à guérir les ulcères du plus mauvais aspect et qui ont résisté beaucoup de traitements. Selon Minguet, cette vanille est le remède de l'eau pour les cancers, ulcères et chancres; elle fait

1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 927; t. 17, p. 88.

plus d'effet que le vitriol et la pierre infernale, mangeant les mauvaises chairs, nourrissant et faisant revenir les bonnes (1).

Ces assertions, un peu anciennes du reste, sont certainement exagérées. Quoique la sève de vanillier, fraîchement recueillie, possède une réaction un peu acide et bien que, déposée sur les muqueuses, elle procure une certaine sensation de causticité, elle ne peut certainement pas lutter sous ce rapport avec l'acide sulfurique et le nitrate d'argent.

Cependant, il est indéniable que la manipulation de la vanille donne fréquemment lieu à des troubles divers qui constituent ce qu'on a appelé le vanillisme et qui se manifestent soit sous la forme d'éruptions cutanées, soit par des migraines ou des troubles de l'intestin, sans qu'on puisse expliquer au juste la genèse de ces affections (2).

De plus, le vanillier possède une autre particularité. Les tissus de la tige contiennent dans de grandes cellules des raphides d'oxalate de calcium; nulle part peut-être on n'en rencontre autant que chez le vanillier. On les retrouve d'ailleurs dans toutes les parties de la plante, ce qui a permis à Wakker d'étudier leur mode de développement. D'autre part, M. Guignard a déterminé leur distribution dans le fruit (3).

Pour ces diverses raisons, il était intéressant d'examiner la composition chimique du suc de la plante. Quand on fait une incision sur une tige de vanille, il s'en écoule un suc blanchâtre très épais qui ne tarde pas à se tarir. Cependant, grâce à l'obligeance de M. Lecomte, auquel nous sommes redevable des détails botaniques précédents, nous avons pu nous procurer une petite quantité de suc de vanille, d'une part par traitement d'un fragment de tige qui nous a été remis directement, d'autre part, par suite d'un envoi provenant de Libreville, dans le Congo français.

Dans le suc épais et blanchâtre qui s'écoule des incisions des tiges de vanille, on peut apercevoir au microscope un grand nombre de cristaux possédant la forme de l'oxalate de calcium. On peut encore mieux les voir, si on laisse un peu vieillir le jus qui subit alors un commencement de fermentation et qui s'éclaircit en laissant déposer une masse de cristaux. Ces cristaux ont été séparés du liquide qui les accompagnait par essorage à la trompe sur du coton

(1) DESCOURTILZ, *Flore pittoresque et médicale des Antilles*. Paris, 1829, 7, p. 119.

(2) V. DREYON, *Annales d'hygiène et de médecine coloniales*, 1899, n° 4.

(3) *Bull. Soc. botan. de France*, 1886, t. 32, p. 348.

le verre. La matière cristalline ainsi recueillie, bien lavée et séchée, est contenue à raison de 4 grammes environ pour 100 cc. de suc ; elle est constituée par des aiguilles blanches, très nettes, insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique, solubles dans l'acide chlorhydrique, laissant par calcination un résidu de carbonate de calcium, possédant en un mot tous les caractères de l'oxalate de calcium.

Sur une petite quantité du liquide clair séparé de ces cristaux, on a effectué la détermination du résidu sec et des quantités de matières organiques et minérales qu'il renferme ; on a trouvé :

Résidu sec	1 ^{gr} ,46 %	{	Matières organiques ...	1 ^{gr} ,02 %
			Matières minérales	0,44

L'analyse des cendres obtenues y a montré la présence des éléments suivants :

Acide carbonique.	Alumine (traces).
Acide sulfurique.	Chaux (grande quantité).
Acide phosphorique (traces).	Magnésie.
Silice (traces).	Potasse.
Chlore.	Soude.
Oxyde de fer (traces).	

Les alcalis se trouvaient surtout à l'état de carbonates.

Dans le suc, privé du dépôt d'oxalate de calcium, on a recherché les principaux types de substances organiques ; on est arrivé aux résultats suivants :

Les albuminoïdes ont été caractérisés par les réactions habituelles de ces corps ; la liqueur de Fehling avant interversion a accusé la présence d'une certaine quantité de principes réducteurs qui avaient disparu dans le suc recueilli depuis un certain temps ; on trouve aussi une certaine quantité de principes ternaires non réducteurs. Les graisses ou les savons, recherchés par agitation du suc avec l'éther, avant et après acidulation, n'ont pu être lécelés. Enfin la présence d'alcaloïdes, recherchés soit par leurs réactifs généraux, soit par essais d'isolement direct, n'a pu être caractérisée, du moins d'une façon appréciable.

Le suc de vanillier, ne renfermant pas d'alcaloïdes et possédant une réaction très faiblement acide, comment peut-on expliquer l'action physiologique qu'il exerce sur les tissus ? La seule substance qu'il contienne en quantité relativement considérable est l'oxalate de calcium et on pourrait être tenté de lui attribuer ces effets. Ce corps ne semble produire aucune affection des tissus sains avec lesquels il est en contact, ou du moins une telle action n'a pas été

signalée, mais il se pourrait que, quand il est répandu sur des tissus affectés de lésions plus ou moins pathologiques, il subisse, au contact des sécrétions acides de ces lésions, une certaine décomposition qui mette en liberté d'une façon constante de l'acide oxalique naissant dont les propriétés caustiques pourraient alors s'exercer sur la plaie. (C'est du moins une des explications qu'on peut donner des effets bizarres provoqués par le suc du vanillier.

Quant au vanillisme, Rusby a émis l'opinion que ces troubles seraient produits par les nombreux cristaux d'oxalate de calcium que renferment les tissus de la vanille; mais cette hypothèse est peu probable. Il y a là une action encore inexplicable.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le spectre du radium; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 131, p. 258; 23.7.1900). — L'auteur a examiné les raies du spectre d'une solution chlorhydrique étendue de chlorure de radium pur. Il a trouvé un spectre faible du baryum réduit à ses trois raies principales et les raies du radium qu'il a énumérées antérieurement (*C. R.*, t. 129, p. 716; 1899). Les raies fortes du radium, extrêmement puissantes et intenses, atteignent l'égalité avec les plus intenses que l'auteur ait jamais observées. Les caractères spectraux du radium le rapprochent, autant que ses propriétés chimiques, des métaux alcalino-terreux.

G. ANDRÉ.

Sur le poids atomique du baryum radifère; M^{me} CURIE (*C. R.*, t. 131, p. 382; 6.8.1900). — L'auteur a isolé par cristallisation fractionnée du chlorure de radium à peu près pur, mais dont le poids faible ne permet pas actuellement une détermination du poids atomique. Celui-ci a été étudié sur un produit de concentration moindre en radium représentant 0^{sr},4. Une détermination, effectuée il y a quelques mois, avait fourni le chiffre de 146, très supérieur à 137,5, poids atomique du baryum pur. La méthode consistait à doser le chlore dans le chlorure anhydre. Le chlorure de baryum pur et le chlorure radifère perdent la totalité de leur eau de cristallisation à 130°. A 150°, le poids reste constant, ce qui prouve qu'il ne se perd pas de chlore. BaCl² pur a donné 138; deux déterminations sur le chlorure radifère ont fourni 174,1 et 173,6 pour le

oids atomique du baryum radifère dans ce chlorure. Le poids atomique du radium est donc très supérieur à 174, car, d'après M. Demarçay, il y aurait, d'après l'aspect du spectre, plutôt plus de radium que de baryum.

G. ANDRÉ.

Sur le gadolinium; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 131, p. 343; 0.7.1900). — Dans le courant de ses fractionnements, l'auteur a été amené à isoler une quantité assez forte d'azotate double de magnésium et de gadolinium. Le spectre de la gadoline extraite de ce sel n'a montré que de minimes traces des plus fortes raies du Zr et de l'yttrium. Ces traces d'yttria peuvent être estimées à moins de 1/10000. Cette gadoline, blanche au premier aspect, présente dans les fentes de sa masse quelques reflets un peu jaunâtres avant provenir d'une trace de terbine. L'azotate magnésien fond à 77°, 5-78°, l'azotate simple à 91°, 5-92°; il semble qu'à cette température le dernier sel, à $6H_2O$, perde de l'eau. L'auteur transcrit les principales lignes du spectre du gadolinium non encore décrit. Dans ce spectre, les raies les plus persistantes sont 3549,3 et 3545,7 qui, avec les plus fortes, du reste, du spectre constituent une bonne réaction du gadolinium.

G. ANDRÉ.

Sur la formation de l'acide azotique dans la combustion de l'hydrogène; BERTHELOT (*C. R.*, t. 130, p. 1662; 18.6.1900). — L'auteur a opéré la combustion de l'hydrogène de deux façons différentes : soit en enflammant un jet de H lancé dans une atmosphère d'oxygène, la combustion ayant lieu d'une façon progressive et à pression constante, soit en mélangeant à l'avance les deux gaz et faisant détoner le mélange en vase clos à l'aide de l'étincelle électrique, la combustion ayant alors lieu d'une façon subite et à volume constant. Dans ce dernier cas (emploi de la bombe calorimétrique), on a fait varier les proportions relatives de O et de H, les pressions initiales variant également depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression totale de 30 atmosphères (1).

I. $H + O$ à volumes équivalents, volume constant. — $H = 2$ vol., $O = 1$ vol., les deux gaz pris à la pression atmosphérique. Après étonation, l'eau n'est ni acide, ni alcaline; $AzO^3H = 0$, $AzH^3 = 0$.

II. H en excès, volume constant. — H comprimé à 6^{atm}, 8; O, volume égal, comprimé seulement à 3^{atm}, 2. Eau neutre; AzO^3H et AzH^3 nuls.

(1) L'oxygène employé, presque pur, contenait environ 7 0/0 d'azote.

III. *O en excès, volume constant.* — $H=1$ atm., $O=1$ atm. Le poids de AzO^3H formé est voisin du quart de celui de H brûlé. Les rapports atomiques sont : $\frac{116 H^2O}{AzO^3H} = \frac{332 H}{Az}$; le rapport entre O uni

à H et O uni à $Az = \frac{66}{1}$. — $H=2$ atm., $O=2$ atm. Le poids de AzO^3H est alors le tiers du poids de H brûlé. — $H=5$ atm. $O=5$ atm. Le poids relatif de l'acide azotique et celui de Az fixé se sont accrus. — $H=10$ atm., $O=10$ atm. Le poids relatif de AzO^3H s'élève aux $45/100^e$ de celui de H . La proportion de AzO^3H formé par la combustion d'un même poids de H s'est accrue régulièrement avec la condensation du système initial, elle a presque doublé lorsque l'on est passé de la pression 1 à la pression 10.

IV. *Chalumeau oxyhydrique. Pression constante.* — Les deux gaz, amenés sous forme de courant, sont mélangés au moment de la combustion; ils brûlent à courte flamme; celle-ci se développe au sein d'un ballon plein d'oxygène. Dans d'autres essais, H a été amené par une tubulure unique et enflammé vers le centre d'un ballon plein d'oxygène avec circulation lente de ce gaz pour entraîner les produits formés. On remarque que la formation de AzO^3H est beaucoup plus faible dans le cas où les deux gaz sont mélangés avant la combustion. Dans l'autre cas (combustion de H dans un ballon plein d'oxygène), les résultats sont beaucoup plus forts, quoique très inégaux entre eux.

V. *Oxygène en excès. — Rapport variable entre O et H, le rapport de l'oxygène à l'azote demeurant constant. — Volume constant. Pression de H constante.* — $H=1$ atm., $O=1$ atm., 2 atm., 3 atm., 4 atm., 5 atm., 6 atm. Les résultats obtenus en faisant varier progressivement la dose de O , en accroissant la pression proportionnellement, montrent que la dose de AzO^3H s'accroît d'abord, quoique faiblement. Le rapport de Az initial à Az oxydé va aussi croissant au début. Mais cette formation passe par un maximum, puis elle diminue rapidement. Elle devient presque nulle lorsque le nombre d'atomes de O est quintuple de celui de H et tombe à zéro au-delà de ce terme, bien que la combustion explosive du système ait encore lieu.

VI. *Variations simultanées du rapport entre O et H, ainsi que de la pression de ce dernier gaz.* — La dose de AzO^3H , soit absolue, soit relative, croît avec la pression, toutes choses égales d'ailleurs. Elle semble également croître, au moins dans une certaine mesure, avec l'excès d'oxygène.

VII. *Variation de la proportion relative de l'azote.* — α . *Mélanges d'air et d'oxygène, volume constant.* La dose de AzO^3H croît avec la dose d'azote lorsque celle-ci passe de 7 à 43 centièmes dans l'oxygène. En augmentant l'azote dans l'oxygène, jusqu'à un certain point, on augmente donc AzO^3H . — β . *Mélanges d'hydrogène et d'air, volume constant.* La détonation de mélanges de H avec des proportions d'air variables, depuis celles qui renferment une dose d'oxygène faiblement excédante sur les rapports équivalents, conduit à ce résultat que la formation de l'ac. azotique cesse en présence de 5 vol. d'air environ.

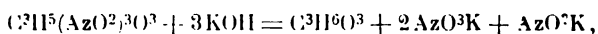
Des expériences analogues, faites avec H sous une pression initiale quadruple, montrent que la dose d'ac. nitrique formée s'est accrue proportionnellement à la pression des deux gaz, sans qu'il y ait eu changement notable dans la temp. développée; elle reste donc la même pour 1 gr. d'hydrogène brûlé, en présence d'un excès d'azote très considérable. — γ . *Combustion dans l'air; pression constante.* On a fait brûler un bec d'hydrogène à débit lent au centre d'un ballon entouré d'eau, dans lequel circulait un courant d'air. Dans ce cas, les doses de AzO^3H formées sont beaucoup plus faibles que dans l'oxygène. Elles sont beaucoup plus faibles à pression constante et par combustion localisée qu'à volume constant et par explosion.

La corrélation qui existe entre la dose de AzO^3H formée et l'accroissement de l'un ou de l'autre de ses composants, azote ou oxygène, quand on opère à volume constant, est conforme aux lois générales des équilibres chimiques établies par l'auteur : *la quantité d'une combinaison, accomplie dans ces conditions d'équilibre, est accrue par la présence d'un excès de l'un ou de l'autre de ces composants.* Mais, dans le cas actuel, il y a quelque chose de particulier; l'équilibre ne se développe pas de façon à donner lieu à un certain partage de l'oxygène entre les deux éléments oxydables mis en présence, azote et hydrogène, puisqu'il suffit du moindre excès d'hydrogène pour que cet élément s'empare de tout l'oxygène, correspondant à son poids, sans le moindre partage. Aussi, les équilibres qui règlent la formation de AzO^3H s'exercent-ils seulement entre Az et O. Ils paraissent dépendre surtout de certaines actions électriques, déterminées à la fois par les inégalités des températures et de conductibilité électrique des systèmes. Ces actions sont de l'ordre de celles qui interviennent dans l'effluve électrique pour provoquer la combinaison directe de Az avec l'oxygène, l'hydrogène, les carbures d'hydrogène. L'auteur remarque que l'électricité paraît jouer un rôle considérable pour déterminer la combi-

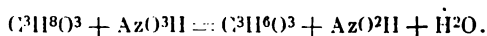
naison de l'azote avec l'oxygène dans les diverses combustions du carbone, du soufre et de l'hydrogène. En effet ces combustions donnent lieu à des systèmes gazeux dans lesquels la température n'est pas uniforme, mais variable depuis 2 à 3000 degrés environ jusque vers la température ordinaire. Dans de tels systèmes l'inégalité des températures détermine la fonction de champs électriques gazeux entre lesquels s'exercent des réactions comparables à celles de l'éfluve.

G. ANDRÉ.

Remarques relatives à la décomposition des éthers nitriques et de la nitroglycérine par les alcalis et à la stabilité relative des matières explosives; BERTHELOT (*C. R.*, t. 131, p. 519; 17.9.1900). — L'auteur a observé, il y a déjà longtemps, que les éthers nitriques, traités par des solutions alcalines concentrées, peuvent régénérer les éthers méthylique et éthylique, au lieu des alcools correspondants. L'éther éthylnitrique, traité en tube scellé à 100° par KOH solide, fournit une matière brune, humique, semblable aux produits que fournit l'aldéhyde traité par KOH. La réaction ayant engendré de l'aldéhyde, s'accomplit dans la décomposition de l'éther nitrique; 1 atome d'oxygène du nitrate de potassium se portant sur l'alcool avec formation d'aldéhyde et de nitrile de potassium. Cette réaction dégage -25^{cal} ,5 de plus que s'il y avait seulement régénération d'alcool. Les éthers nitriques d'alcools polyatomiques, tels que la nitroglycérine, présentent des phénomènes analogues : il y a, sous l'influence de KOH, formation simultanée de AzO^3K et de AzO^2K . Il se formerait dans la saponification quelque dose d'aldéhyde glycérique :



ou bien cet aldéhyde se formerait dans la réaction initiale :



AzO^2H , entrant à mesure en combinaison, fournirait avec la glycérine un éther mixte nitroso-nitré $\text{C}^3\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2(\text{AzO})\text{O}^3$, lequel fournirait ensuite, à côté de AzO^3H , de l'acide nitreux.

Si certains échantillons de nitroglycérine, de nitromannite ou autres dérivés nitriques renfermaient, dans les conditions de leur préparation, des doses plus ou moins fortes de dérivés azoteux ou aldéhydiques, leur stabilité serait moindre que celle d'échantillons exempts de ce mélange : c'est ce qui arriverait si, dans la préparation de semblables dérivés, on faisait usage d'un acide renfermant des vapeurs nitreuses.

G. ANDRÉ.

solubilité d'un mélange de sels ayant un ion commun; les TOUREN (*C. R.*, t. 131, p. 259; 23.7.1900). — I. *Solubilité de K_2CO_3 solide dans des solutions de concentration croissante de Na_2CO_3* . — A la temp. de $25^\circ, 2$, on a les chiffres suivants, exprimés en molécules par litre de solution :

Teneur en K_2CO_3	0	0.59	1.35	2.10	2.70	3.58
K dissous	3.217	2.62	1.97	1.46	1.14	0.79

On examine la concentration de l'ion commun, on voit que, à l. de carbonate, supposée totalement dissociée en donnant les CO_3 , K, K, correspondent deux ions K. Il faut donc doubler le nombre de molécules de carbonate dissous pour avoir le nombre des K provenant de ce carbonate, alors que le nombre d'ions K provenant de l'azotate est égal au nombre de molécules d'azotate dissous. On a alors :

Nombre d'ions K provenant du carbonate. ...	0	1.18	2.70	4.20	5.40	7.16
Nombre d'ions K provenant de l'azotate.....	3.217	2.62	1.97	1.46	1.14	0.79

portant les nombres de la première ligne en abscisses et ceux de la seconde en ordonnées, on constate que la courbe de l'azotate chlorure (décrite récemment par l'auteur) et celle de l'azotate carbonate, partant du même point sur l'axe des ordonnées, coïncident sur un assez long parcours; mais, à partir d'une certaine concentration, les points de la nouvelle courbe sont au-dessous de ceux de la première. La dissociation de l'azotate et celle du carbonate ne sont donc pas complètes. Le chlorure et le carbonate agissant de la même façon la solubilité de l'azotate que pour des concentrations moyennes, ne sont également dissociés qu'à ces concentrations moyennes, tandis qu'aux très fortes concentrations cela n'a pas lieu. — La solubilité étudiée à la temp. de $14^\circ, 5$ conduit à des conclusions analogues.

Solubilité de AzO_3K dans des solutions de concentrations croissantes de KHCO_3 . — Les solutions ont été faites dans une sphère de CO_2 . Voici les chiffres obtenus :

5. { Teneur en bicarbonate .	0	0.39	0.76	1.16	1.55
{ Azotate dissous.....	2.33	2.17	2.03	1.92	1.81
2. { Teneur en bicarbonate .	0	0.89	1.33	1.91	
{ Azotate dissous.....	3.28	2.81	2.65	2.45	

Aluminate monocalcique cristallisé; Em. DUFAU (*C. R.*, t. 131, p. 541; 24.9.1900). — L'auteur rappelle les tentatives effectuées, soit par voie humide, soit par voie sèche, pour préparer des combinaisons de l'alumine avec la chaux. Ces tentatives n'ont abouti qu'à la production de mélanges ou de corps mal définis. En chauffant au four électrique (3 minutes, 1,000 ampères, 45 volts) 100 p. Al_2O_3 , fortement calciné avec 60 p. CaO , on obtient une masse grise fondue, constituée par un feutrage d'aiguilles brillantes. Ce produit, pulvérisé, est traité par l'alcool absolu bouillant, contenant 1 0/0 AzO_3H , puis lavé avec l'alcool absolu, l'éther anhydre: finalement, on sèche dans le vide. On enlève le graphite qui souille encore la masse par sa différence de densité dans l'iodure de méthylène. Les aiguilles cristallines incolores qui restent représentent de l'aluminate monocalcique $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Ca}$. Densité = 3,671. L'eau attaque ce corps avec séparation d'alumine. Le fluor est sans action à froid; à chaud, il attaque l'aluminate avec incandescence et production de fumées blanches. Le carbone l'attaque à la haute temp. de l'arc électrique: il se fait du carbure de calcium que l'eau décompose par un premier contact et du carbure d'aluminium en lamelles jaunes.

A la haute temp. de l'arc électrique, la formation d'aluminates *polybasiques* ne semble pas réalisable.

L'aluminate monocalcique, par sa forme cristalline en aiguilles, se classe en dehors du groupe des *spinelles*. Le *chromite* $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Ca}$, étudié antérieurement par l'auteur, et le *ferrite* $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Ca}$ de J. Percy, également cristallisés en aiguilles, ne rentrent pas non plus dans ce groupe.

G. ANDRÉ.

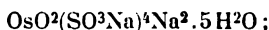
L'acide phosphorique en présence des dissolutions saturées de bicarbonate de chaux; Th. SCHLÖESING (*C. R.*, t. 131, p. 211; 23.7.1900). — Si, dans une dissolution limpide de bicarbonate calcique, on introduit une petite quantité d'ac. phosphorique en liqueur titrée et qu'on fasse barboter dans ce mélange un courant d'air privé de CO_2 , il y aura élimination progressive du CO_2 du bicarbonate. Il devrait se précipiter du carbonate neutre dans ces conditions; cependant le composé qui se forme le premier est le phosphate tri-calcique, et il est possible de précipiter la presque totalité de la chaux à l'état tricalcique en ajoutant en temps opportun de nouvel acide phosphorique. En introduisant dans la solution de bicarbonate une quantité de PO_4H_3 , insuffisante pour précipiter toute la chaux, on constate que, après 12 heures de barbotage de l'air, la précipitation de l'acide phosphorique est très avancée, qu'elle se poursuit ensuite

lentement : il en reste finalement en dissolution une quantité de même ordre que celles qui représentent la solubilité dans l'eau, plus ou moins chargée de bicarbonate calcique, du phosphate tribasique artificiel, étudié récemment par l'auteur. Le bicarbonate magnésien se conduit comme celui de chaux : le phosphate trimagnésien est cependant plus soluble que le tricalcique. — Si on opère comme plus haut, mais en présence d'un excès de PO_4H^3 , on obtient, selon l'importance de l'excès d'acide, soit des mélanges de phosphates bi- et tricalcique, soit du bicalcique pur. Celui-ci se dissout sans décomposition dans l'eau tant que celle-ci ne renferme pas de bicarbonate terreux. Mais si on additionne une dissolution de ce phosphate d'une dissolution de bicarbonate calcique, celle-ci se comporte comme l'ac. phosphorique quand on fait barboter un courant d'air dans le mélange.

L'auteur conclut des expériences qui précèdent que l'ac. phosphorique du superphosphate de chaux, ajouté au sol comme engrais, se transforme en phosphate tricalcique, apte, malgré son insolubilité presque absolue, à entretenir néanmoins, dans les dissolutions des sols, ces minimes quantités de phosphates dissous signalées il y a quelque temps par M. Schlösing fils. G. ANDRÉ.

Sur un nouvel acide complexe et ses sels : acide palladooxalique et palladooxalates ; H. LOISELEUR (*C. R.*, t. 131, p. 262 ; 23.7.1900). — D'après M. Vézes, l'acide oxalique transforme le palladonitrite de potassium en un sel jaune foncé, le palladooxalate de potassium $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'auteur cherche à obtenir, en raison des nombreuses analogies qui existent entre le platine et le palladium, un acide comparable à l'acide platooxalique $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2 + \text{Aq}$ de Söderbaum. La double décomposition entre le palladooxalate de K et AgAzO^3 fournit des aiguilles jaune d'or du sel d'argent : $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Ag}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, très-peu soluble dans l'eau. L'ac. chlorhydrique, agissant en quantité strictement équivalente sur ce sel, fournit une solution brune peu stable qui, évaporée rapidement vers 75° , laisse déposer l'acide palladooxalique cristallisé en aiguilles fines, jaune clair, si le refroidissement est brusque, en aiguilles volumineuses jaune brun, si le refroidissement est lent. Ces cristaux agissent sur la lumière polarisée ; ils sont très solubles dans l'eau, à réaction fortement acide, efflorescents ; leur formule répond à $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La lumière et la chaleur noircissent ce corps en le décomposant ; c'est un acide bibasique. — L'auteur décrit les sels de sodium et de baryum de cet acide, cristallisant le premier avec $2\text{H}_2\text{O}$, le second avec $3\text{H}_2\text{O}$. G. ANDRÉ.

Sur quelques osmyloxalates; L. WINTREBERT (*C. R.*, t. 131, p. 264; 23.7.1900). — Si l'on ajoute, jusqu'à réaction acide, de l'acide oxalique à une solution alcaline et concentrée d'osmiate de potassium, la liqueur, légèrement chauffée, passe du rouge foncé au jaune brun clair et fournit par refroidissement des aiguilles brunes, $\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^2\text{K}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, analogues à celles qu'a obtenues M. Vèzes dans l'action d'un excès d'acide oxalique sur une solution potassique de peroxyde d'osmium OsO_4 . Il y a, dans ce second cas, d'abord réduction de OsO_4 en OsO_4K^2 , avec dégagement de CO_2 , puis transformation de l'osmiate en osmyloxalate. On obtient de même le sel de sodium. Ces deux sels alcalins sont peu stables au contact de l'eau et ne tardent pas à déposer de l'ac. osmique noir : la présence de l'ac. oxalique ou d'un oxalate alcalin empêche cette décomposition. Le sel d'argent, obtenu par double décomposition avec Ag_2O , est encore moins stable, même quand il est sec. Les acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés dissolvent à l'ébullition les cristaux d'osmyloxalate de potassium avec dégagement de chlore ou de brome ; il se dépose par refroidissement des cristaux de chloro- ou de bromosmiate de potassium OsCl^6K^2 , OsBr^6K^2 . Les osmyloxalates se rapprochent, par ces propriétés et par leur composition, de l'osmysulfite de sodium



ils présentent une analogie relative avec les sels d'osmyldiammonium et notamment le chlorure $\text{OsO}_2(\text{AzH}_3)^2\text{Cl}^2$. G. ANDRÉ.

Sur quelques nouveaux spectres des terres rares; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 131, p. 387; 6.8.1900). — L'auteur a remarqué, dans le spectre de différentes terbines, quelques raies qui semblent appartenir au terbium. La terbine est d'ailleurs, malgré l'existence de son peroxyde coloré, extrêmement mal définie et on ne connaît aucun spectre du terbium, ni même la véritable couleur du peroxyde pur. Le spectre de la terbine brune de M. Lecoq de Boisbaudran présente les raies ci-dessus que l'auteur a encore obtenues avec le gadolinium seul dans le spectre des produits les plus solubles du nitrate magnésien de gadolinium déjà assez pur. M. Demarçay signale 8 raies fortes et caractéristiques et désigne provisoirement par Γ l'élément auquel est dû ce spectre. — Dans les spectres de produits encore terbifères, mais plus voisins de l'holmium, on rencontre une seconde série de raies que certains fractionnements permettent d'isoler dans des terres peu colorées. Elles répondent à un élément particulier, voisin de l'holmium.

abondant dans les terres à dysprosium, peut être identique à la terre Z_7 de M. Lecoq. L'auteur décrit les 8 plus fortes lignes de ce spectre, désignant par Δ l'élément nouveau. — Dans le spectre de portions ytrifères plus solubles encore et intermédiaires à l'holmium et à l'erbium, on remarque 2 raies fort intenses qui paraissent caractériser un élément particulier Ω ; leur longueur d'onde est de 3967,9 et 3930,9. — Enfin, dans les terres très peu basiques, intermédiaires à l'erbium et à l'ytterbium, on observe plusieurs raies fortes dont deux (longueur d'onde = 4008,2 et 3906,5) ne semblent appartenir ni à ces éléments ni au thulium. Ces raies, fort intenses, rappellent celles de $\Sigma - Z_1$. L'auteur désigne par Θ l'élément auquel elles sont dues.

G. ANDRÉ.

Sur les solutions organiques du perchlorure de fer ; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 134, p. 275; 23.7.1900). — L'auteur expose à la lumière solaire pendant 4 heures des solutions très étendues de Fe^2Cl^6 dans l'alcool à 95°, l'alcool méthylique très pur, l'éther acétique, l'acétone pure, l'acétone commerciale et les filtre ensuite sur du noir animal. Il observe alors que l'eau, même en faible proportion, exerce une action décomposante qu'active le noir animal et que l'alcool méthylique agit dans le même sens. Si les liquides organiques ne renferment ni eau, ni alcool méthylique, ils dissolvent simplement le sel de fer, lequel est absorbé en nature par le noir.

G. ANDRÉ.

Les composés de l'oxyde de carbone avec le fer et leur importance dans la technique du gaz à l'eau ; M. van BREUKELE-VEEN et A. Ter HORST (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 27). — Roscoe et Sendder ont observé antérieurement que le gaz à l'eau qu'on a maintenu quelque temps dans un cylindre de fer à la pression de 8 atmosphères renferme un composé ferrique volatil. Strache et Dicke, d'autre part, ont indiqué que dans certaines circonstances l'emploi du gaz à l'eau même non comprimé laisse une poudre brune sur les manchons Auer qui les rend rapidement impropres à l'usage, mais ces deux savants n'étaient point d'accord sur la cause du phénomène. D'après Strache le fer carbonylé se forme près du générateur au point où le gaz est en contact avec le fer chauffé au rouge sombre; pour Dicke, au contraire, ce produit se formerait dans les tuyaux de fer par l'action du gaz à froid sur le fer. Les auteurs ont repris l'étude de cette question, ils confirment les idées de Dicke et les appuient par une série d'expériences. Le gaz pris à l'intérieur de l'usine ou celui qui a circulé dans un tuyau de plomb

ne renferme pas de fer carbonylé; au contraire, celui qui a circulé dans des tuyaux de fer ou simplement été mis en contact avec du fer poli pendant une semaine en contient. Cette action est corrélative de la teneur du gaz en CO; un mélange synthétique de CO^2 , O, CO, H, Az a donné les mêmes résultats. Pour remédier à cet inconvénient on a proposé de goudronner intérieurement les tuyaux ou de faire barbotter le gaz dans SO^4H^2 ou de décomposer $\text{Fe}(\text{CO})^5$ par la chaleur; les auteurs ont employé avec succès MnO^4K dans des essais en petit.

A. VALEUR.

Sur des combinaisons cristallisées de l'acétylène avec le chlorure cuivreux et le chlorure de potassium; CHAVASTELON (*C. R.*, t. 130, p. 1764; 25.6.1900). — L'auteur a récemment indiqué comment une même liqueur peut former, suivant la vitesse du courant d'acétylène, des cristaux jaunes de chrome ou des cristaux incolores. Il est facile d'effectuer la transformation au sein de la liqueur-mère des cristaux incolores en cristaux jaunes: on atteint le même but, mais plus rapidement, en opérant sur les cristaux incolores eux-mêmes, c'est-à-dire en dehors de la liqueur mère. On peut, à cet effet, laver les cristaux incolores successivement avec de l'alcool à 85°, à 95° et avec de l'éther. Au contact de l'éther, les cristaux deviennent jaunes superficiellement et, si on renouvelle les surfaces par agitation, on obtient un dépôt floconneux jaune qui augmente jusqu'à disparition complète des cristaux incolores; l'éther a dissous de l'acétylène et des traces de Cu^2Cl^2 . On peut aussi laver, à l'abri de l'air, les cristaux incolores avec la solution primitive acide de Cu^2Cl^2 dans KCl. La liqueur vire peu à peu au jaune, le volume des cristaux diminue et la totalité entre en solution.

Les cristaux incolores, séchés dans un courant de C^2H^2 , répondent à la formule $\text{C}^2\text{H}^2(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}$; les cristaux jaunes à la formule $\text{C}^2\text{H}^2[(\text{Cu}^2\text{Cl}^2)^2\text{KCl}]^2$. Dans ces derniers cristaux, la proportion de C^2H^2 est donc la moitié de celle contenue dans les cristaux incolores. Cette relation peut être établie par l'action de l'éther sur les cristaux incolores que ce solvant décompose avec formation d'un dépôt jaune. L'éther additionné d'une solution alcoolique de nitrate d'argent ammoniacal fournit un ppté de carbure d'argent que l'on pèse après dessiccation à 90°. Du poids du carbure on déduit le volume d'acétylène enlevé aux cristaux incolores dont on connaît la teneur en acétylène. — L'action de l'eau sur les deux espèces de cristaux conduit au composé: $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cu}^2\text{Cl}^2\text{Cu}^2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

L'influence de l'acide bromhydrique sur la vitesse de la réaction du brome sur triméthylène; G. GUSTAVSON (*C. R.*, t. 131, p. 273; 23.7.1900). — L'addition au brome d'une très petite quantité de HBr (0°C , 3 à 0°C , 5 HBr.5H₂O pour 12 gr. de brome) a pour effet de rendre l'absorption du triméthylène complète avec échauffement rapide. Cependant, cette absorption se ralentit bientôt et lorsque 250 à 300 cc. de triméthylène ont été absorbés, la temp. baisse et le gaz traverse le brome sans entrer en réaction. Ce fait s'explique par la formation de combinaison entre Br et HBr et par la dissociation ultérieure et progressive de ces combinaisons au moyen desquelles le brome peut agir sur le triméthylène. Si on agite 0°C , 3 HBr.5H₂O avec 12 gr. de brome, on obtient deux couches superposées; la couche supérieure représente une dissolution saturée de brome dans HBr. C'est par cette couche que le triméthylène est énergiquement retenu : ce sont donc bien les combinaisons de HBr avec Br qui déterminent la réaction. Mais, à mesure que celle-ci s'avance, les bromures qui ont pris naissance se concentrent dans la couche inférieure et l'intervention de ce nouveau dissolvant du brome est cause que la couche supérieure en devient plus pauvre, d'où affaiblissement dans l'énergie de la réaction. — Dans l'action du brome sur le triméthylène, il se forme toujours du bromure de propylène, 10 0/0 environ de la somme totale des bromures. L'addition préalable de HBr au brome ne semble pas changer ces proportions. En présence de AlBr₃, la quantité de bromure de propylène formé peut monter à 50 0/0; elle peut devenir nulle, au contraire, quand on fait réagir Br sur le triméthylène en présence de la lumière solaire.

G. ANDRÉ.

Sur l'acidité des alcools; de FORCRAND (*C. R.*, t. 130, p. 1758, 25.6.1900). — L'auteur a récemment déterminé les coefficients d'influence suivants pour le carbone et l'hydrogène :

$$\text{C} = + 3.01; \quad \text{H} = - 2.88;$$

et par suite,

$$\text{CH} = + 0.13; \quad \text{CH}^2 = - 2.75; \quad \text{CH}^3 = - 5.63;$$

en partant des valeurs obtenues pour l'eau, le glycol et l'eau oxygénée.

Il semble qu'en ajoutant, avec leurs signes, les coefficients précédents à la valeur $-\frac{1}{2} 34,07$ du OH, on doive retrouver l'acidité que l'expérience indique pour les différents alcools. On aurait ainsi :

$$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^n - \text{OH} = + 28.44 - n \times 2.75;$$

de sorte que l'alcool en C^{41} n'aurait plus d'acidité. Cependant les deux premiers termes de la série donnent ainsi des nombres évidemment trop faibles ($CH^3.OH + 28,4$; $CH^3-CH^2.OH + 25,69$), car l'auteur a trouvé $+32,51$ et $+31,10$ pour ces alcools pris à l'état liquide, et il n'est pas possible d'admettre pour leurs chaleurs de fusion ni $-4,41$, ni même $-5,07$, d'après les analogies. Il faut donc supposer que, du moins dans les chaînes ouvertes, l'influence de chaque atome ou radical diminue à mesure qu'il s'éloigne de OH, conformément aux idées admises.

L'auteur admet la règle suivante : lorsqu'un groupement fonctionnel est lié, pour former une chaîne ouverte, à des atomes ou radicaux, leur influence n'est plus que $0,56^n$ de leur influence normale, n étant leur rang dans la chaîne, compté à partir du groupement fonctionnel. Suivent les applications de cette règle aux alcools monoatomiques normaux, aux alcools secondaires, à la glycérine.

G. ANDRÉ.

Sur quelques dérivés des acides pyrotartrique et glutarique;
P. A. MEERBURG (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 17). — Rectification à une communication précédente.

A. VALEUR.

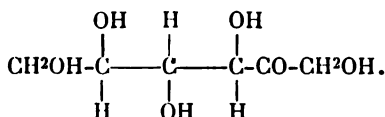
Le d.-sorbitose et le l.-sorbitose (ψ -tagatose) et leurs configurations;
C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda Van EKENSTEIN
 (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 1). — Les auteurs publient une étude détaillée du ψ -tagatose, cétose obtenu avec le d.-tagatose dans la transformation du galactose sous l'influence des alcalis; ils montrent par l'identité de propriétés physiques de ce sucre avec celles du sorbitose (à part le pouvoir rotatoire égal et de signe contraire) qu'il doit être considéré comme du l.-sorbitose. Les deux sorbitosazones ont même point de fusion, même sol., et pouvoir rotatoire spécifique égal et inverse; la l.-gulosazone est identique à la l.-sorbitosazone.

Le *méthyl-l.-sorbitide*, F. 119° $[\alpha]_D^{20} + 88^\circ,5$ en sol. aq. Les auteurs ont réduit par l'amalgame de sodium en solution très faiblement alcaline les deux sorbitoses; la réduction achevée, les hexites étaient combinées avec la benzaldéhyde, en présence de SO^4H^2 à 50 0/0. Le d.-sorbitose fournit dans ces conditions un mélange de dibenzal-d.-sorbitite et de tribenzal-d.-idite que l'on sépare facilement par l'acétone dans laquelle la première est très soluble. Si la combinaison s'opère en présence de HCl, il se forme une tribenzal-d.-sorbitite. Les combinaisons de ces hexites avec la benzaldéhyde ont été également préparées; la triformal-d.-idite est séparée facilement de son isomère par l'alcool bouillant.

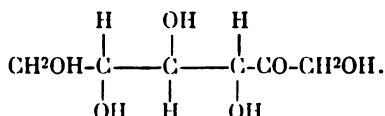
Triformal-d.-sorbite, F. 202° $[\alpha]_D = -30^\circ$ (sol. méthylque 0,4 0/0. — *Triformal-d.-idite*, F. 262° $[\alpha]_D = -8^\circ$ (sol. dans CHCl_3 0,2 0/0).

Le l.-sorbitose a été réduit de la même manière; il a fourni la *dibenzal-l.-sorbite*, F. 160° $[\alpha]_D = -28^\circ$, antipode de la *dibenzal-d.-sorbite* et la *tribenzal-l.-idite* identique à la combinaison préparée au moyen de l'acide l.-idonique. Les combinaisons *formaliques* de la l.-sorbite et de la l.-idite sont les antipodes de celles obtenues en partant du d.-sorbitose.

Ces faits démontrent la formule du d.-sorbitose



Le ψ -tagatose étant le l.-sorbitose sera



l'identité de son osazone avec la l.-gulosazone est d'accord avec cette conception.

A. VALEUR.

Sur l'éther méthylque, l'amide et la solubilité du sel d'argent de l'acide valérique droit (*acide méthyl-2-butanoïque*); H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 107. — L'auteur a préparé le *valérate de méthyle*, Eb. 115° sous 760 mm., odeur agréable, D. à 15° = 0,8931 $[\alpha]_D = +16^\circ 13'$ et l'*amide* correspondant, F. 111°, sol. dans l'eau, plus sol. dans l'alcool et le chloroforme peu soluble dans le benzène à froid beaucoup plus à chaud $[\alpha]_D = +18^\circ 19'$. Il rectifie le chiffre donné antérieurement par lui pour la solubilité du sel d'argent de l'acide valérique droit.

A. VALEUR.

Sur quelques combinaisons cristallisées de la succinimide avec les phénols; M. Van BREUKELEVEEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 32). — L'auteur a obtenu des combinaisons moléculaires de succinimide avec différents phénols.

Succinimide et phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^2\text{Az} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, F. 58-64°, sol. dans l'eau et l'acétone, insol. dans CS_2 et éther de pétrole, décomposé par l'éther.

Succinimide et p.-bromophénol, F. 74-78°.

Succinimide et p.-crésol, F. 60-70°.

La succinimide permet de préparer des sol. concentrées de différents phénols dans l'eau.

A. VALEUR.

L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides chlorobenzoïques isomères et quelques-uns de leurs dérivés; P. J. MONTAGNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 46). — L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés déjà connus et d'autres nouveaux; nous ne citerons que ces derniers, en mentionnant toutefois parmi les premiers, ceux pour lesquels les constantes physiques trouvées par l'auteur diffèrent de celles qu'on leur attribuait antérieurement.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE O.-CHLOROBENZOÏQUE. — *Chlorure*, Eb. 229-230° sous 773 mm., F. = — 4°.

Ether méthylique, 234-235° sous 762^{mm}, 4. — *Amide*, F. 141° sous 762 mm. — *Monométhylamide*, F. 121°, 5 crist. dans l'alcool faible en plaques monocliniques. — *Diméthylamide*, F. 13°, 5; Eb. 157°, 5-159° sous 13^{mm}, 5 — 14.

Ether méthylique de l'acide 2-chloro-3-nitrobenzoïque crist. dans l'alcool faible en aig. monocliniques incolores, F. 730°; son *amide*, F. 178°.

La monométhylamide de l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque crist. dans l'alcool faible en aig. rhombiques incolores, F. 174°; la *diméthylamide* du même acide crist. dans l'éther, F. 124°, 5.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE M.-CHLOROBENZOÏQUE. — *Chlorure*, Eb. 222°; *ether méthylique*, F. 21°; Eb. 231° sous 763^{mm}, 5. — *Amide*, 134°, 5 (corr.). — *Monométhylamide* crist. dans l'alcool faible en aig. monocliniques, F. 75°, crist. dans l'eau avec 1 H²O. — *Diméthylamide* crist. dans un mélange d'éther et d'essence de pétrole en plaques rhombiques, F. 61°.

Acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque. — *Chlorure*, Eb. 167° sous 17 mm.; *ether méthylique*, crist. dans l'alcool méthylique en plaques monocliniques, F. 48°, 5. — *Amide*, crist. dans l'éther, F. 154°; *Monométhylamide*, crist. dans l'alcool faible en aig., F. 134°. — *Diméthylamide*, crist. dans un mélange d'éther et d'ether de pétrole, F. 104°, 5.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE P.-CHLOROBENZOÏQUE. — *Chlorure*, Eb. 111°, 5 sous 18 mm.; *ether méthylique*, F. 43°. — *Amide*, F. 179°. — *Monométhylamide*, crist. dans l'alcool faible en aig. monocliniques, F. 161°. — *Diméthylamide*, crist. dans un mélange d'éther et d'essence de pétrole, aig. monocliniques, F. 59°.

Acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque. — *Chlorure*, F. 51°; Eb. 170-170°,5 sous 22 mm.; *éther méthylique*, crist. dans CH³OH en aig. monocliniques, F. 83°. — *Amide*, F. 156°. — *Monométhylamide*, crist. dans l'alcool, F. 135°,5. *Diméthylamide* crist. dans l'alcool en grands crist. rhombiques tabulaires, F. 113°,5.

L'auteur a étudié l'action de l'acide azotique réel à 0° sur les dérivés des trois acides chlorobenzoïques. Les éthers méthyliques fournissent dans ces conditions les éthers nitrés des acides que l'on obtient par l'action directe de AzO³H sur les acides chlorobenzoïques; dans les amides simples, le groupe AzO² prend également la place qu'il occupe dans les acides chloronitrés correspondants.

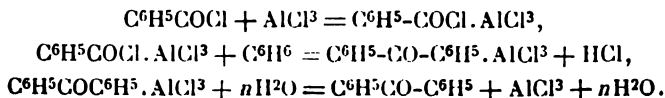
Il en est de même pour l'o.-chlorobenzométhylamide. Dans la nitration à 0° de la m.-chlorobenzométhylamide, outre la 2-chloro-5-nitrobenzométhylamide, l'auteur a obtenu la *méthylnitramide de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque* C⁶H³Cl(AzO²)COAz< $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$ crist. dans l'éther F. 148° de même avec la p.-chlorobenzométhylamide, est produite, outre la 3-chloro-6-nitrobenzométhylamide, la *méthylnitramide de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque* F. 90° en se décomposant. Le dérivé para au contraire ne produisit que la 4-chloro-3-nitrobenzodiméthylamide.

AzO³H réagit lentement à 0° sur la diméthylamide et fournit avec l'o.-chlorobenzodiméthylamide la 2-chloro-5-nitrobenzodiméthylamide, avec la méta, la 3-chloro-6-nitrobenzodiméthylamide F. 104°,5 et un produit inédit F. 87°; avec la para, la 4-chloro-3-nitrobenzodiméthylamide F. 113°,5.

A la température ordinaire, l'acide azotique réel réagit sur les amides simples en donnant avec dégagement de Az²O l'acide nitré que l'on obtient dans la nitration directe de l'acide. Même résultat avec les monométhylamides (il se forme dans ce cas outre Az²O, AzO³CH³), même résultat également avec les diméthylamides, avec formation de diméthylnitramine.

A. VALEUR.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts; J. BOESEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 19). — L'auteur admet, contrairement à Friedel et à Gustavson que AlCl³ se combine d'abord non au carbure, mais au composé organique halogéné. Ainsi, la réaction dans le cas du chlorure de benzoyle et du benzène se décomposerait ainsi :

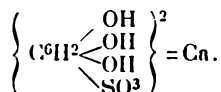


La combinaison $C^6H^5COClAlCl^3$ a été isolée par Périer; l'auteur a isolé de même la combinaison $C^6H^5COC^6H^5AlCl^3$ que l'on obtient en mettant en contact la précédente avec 1 mol. de C^6H^6 dans CS^2 jusqu'à dégagement de 1 mol. de HCl et enlevant CS^2 et C^6H^6 en excès, par distillation sous pression réduite.

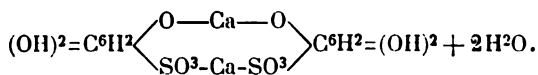
Par l'action de $C^6H^5COCl \cdot AlCl^3$ sur le toluène, dans CS^2 , l'auteur a obtenu une combinaison crist. $C^6H^5-CO-C^6H^4CH^3AlCl^3$. La combinaison $C^6H^5-CO-C^6H^4OCH^3AlCl^3$ peut également être obtenue crist. Il a étudié également cette réaction avec les chlorures des acides m. et p.-nitrobenzoïque et l'acide phénylsulfonique. Avec ce dernier, il a obtenu une nouvelle sulfone, la *phénylméthoxyphénylsulfone* $C^6H^5-SO^2-C^6H^4OCH^3$, F. 81° par action de la combinaison aluminique du chlorure sulfonique sur l'anisol. A. VALEUR.

Méthode générale de préparation des dérivés sulfoniques au moyen de bisulfures; J. J. BLANSKMA (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 111). — Communication provisoire pour prendre date. L'auteur a fait réagir le bisulfure de sodium Na^2S^2 sur un certain nombre de dérivés polynitrés et chloro ou bromonitrés. L'o.-dinitrobenzène, les o.-chloro et bromonitrobenzènes donnent le bi-sulfure de nitrobenzène $AzO^2-C^6H^4-S-S-C^6H^4-AzO^2$; le p.-chloronitrobenzène réagit de même. Les 1.4.2-dichloro (ou dibromo)-benzènes donnent des bisulfures qui fournissent par oxydation des dérivés sulfonés. L'auteur a également obtenu des composés sulfurés par l'action de Na^2S^2 sur le bromure d'éthylène, le bromure d'allyle et le chloracétate de sodium. A. VALEUR.

Sur les acides pyrogallolsulfoniques; M. DELAGE (*C. R.*, t. 131, p. 450; 20.8.1900). — On broie 25 gr. de pyrogallol pur avec 15 cc. SO^4H^2 , et on porte au bain-marie la masse jaune clair, semi-fluide, ainsi obtenue. Au bout de quelques instants, on obtient une masse sableuse, dure, qui représente un acide sulfoconjugué mélangé d'un petit excès de SO^4H^2 . On neutralise par CO^3Ca et on fait cristalliser le sel dans le vide sec. En maintenant la solution dans une étuve à $30-35^\circ$, on obtient deux sortes de cristaux, transformables, d'ailleurs, les uns dans les autres : le sel en petits cristaux se transforme à chaud à $30-35^\circ$, en un mélange de gros et petits cristaux; le sel en gros cristaux, évaporé à froid, donne uniquement de petits cristaux. Ces deux sels, séchés à 110° , correspondent à la formule :



Le sel en gros cristaux est un hydrate à 4 mol. H^2O , le sel fin contient $5H^2O$. Ces deux sels sont très solubles dans l'eau. L'auteur a préparé également les sels de Ba, K, Na, AzH^4 . — Si au lieu de purifier l'acide brut par CO^3Ca à froid, on effectue cette opération à l'ébullition, on obtient une substance blanc grisâtre, insoluble dans l'eau froide, qui se dissout lentement à l'ébullition en donnant une solution violette, passant ensuite au brun, d'où il n'est plus possible d'extraire la matière initiale. Cette substance représente le pyrogallol-monosulfonate de calcium dans lequel une des fonctions phénoliques est saturée par de la chaux :



G. ANDRÉ.

Sur quelques glucosides contenant des sénévols; H. Ter EULEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 19, p. 37). — Les travaux de Gadamer (*Arch. d. Pharm.*, 1899, p. 111 et 507) ont montré que l'essence de capucine (*Tropæolum majus*) n'est pas constituée par le cyanure de benzyle comme Hofmann l'avait annoncé, mais bien par le isosulfocyanate ou sénévol de benzyle et qu'elle est produite par l'action d'un enzyme sur un glucoside. L'auteur est arrivé à la même conclusion en suivant une voie différente. Il a pris pour point de départ le fait depuis longtemps connu que les graines de capucine empêchent le développement du *Saccharomyces mycoderma*. Des expériences comparatives lui ont montré que le cyanure de benzyle n'exerce aucune action sur la vie du mycoderma, le sénévol de benzyle l'entravant au contraire complètement. La substance qui exerce cette action dans les graines de *Tropæolum majus* est volatile et d'autant plus active qu'elle est plus riche en soufre. Le sénévol résulte de l'action d'un enzyme sur un glucoside; l'enzyme est peut-être la myrosine, mais ne peut être remplacé ni par la diastase ni par l'émulsine. L'erreur d'Hofmann tient à ce qu'il distillait à la fois de grandes quantités de substances, opération nécessairement longue. Gadamer suppose que tout le glucoside était ainsi décomposé en fournissant du cyanure de benzyle. Les expériences de l'auteur démontrent, au contraire, que le cyanure de benzyle est en réalité produit par décomposition du sénévol benzylique; en effet, ce sénévol chauffé en vase clos à 100° pendant 4 heures, perd les 9/10 de son activité vis-à-vis le mycoderma.

En employant cette méthode, l'auteur a caractérisé l'existence

de glucosides fournissant des sénévols dans les racines du *Sisymbrium Alliaria* et d'*Isatis tinctoria*, les feuilles de *Cardamine pratensis*, les graines des radis noir et rose et de plusieurs variétés de *brassica*.

A. VALEUR.

Sur le dosage électrolytique du cadmium; Dmitry BALACHOWSKI (*C. R.*, t. 131, p. 384; 6.8.1900). — On obtient un dépôt métallique absolument pur et bien adhérent en opérant ainsi : on emploie la capsule de Classen recouverte de cuivre par électrolyse de la solution azotique. 1^{er},5 ou 2 gr. SO_4Cd sont dissous dans 150 gr. H_2O . On ajoute 5 gr. AzO_3H pour 1 gr. de sel. (Temp. = 60°; force électromotrice $V = 2.8$; densité $\text{ND}_{100} = 0,4$ amp. au début de l'opération; $V = 3.5$, $\text{ND}_{100} = 0,6$ amp. à la fin). Dans ces conditions, le ppté de cadmium est cristallin et très adhérent à la cathode. On le lave à l'eau, à l'alcool et on sèche à 100°. Le cadmium peut aussi être dosé par le procédé que l'auteur a récemment décrit pour le bismuth.

G. ANDRÉ.

De l'influence des phosphates et de quelques autres matières minérales sur la diastase protéolytique du malt; A. FERNBACH et L. HUBERT (*C. R.*, t. 131, p. 293; 23.7.1900). — Les auteurs mettent en évidence le rôle des phosphates dans les phénomènes diastasiques et dans le cas de la diastase protéolytique en particulier. La réaction de l'extrait de malt, acide à la phthaléine et alcaline au méthylorange, est celle qu'aurait un mélange de phosphates primaire et secondaire d'un métal alcalin. L'addition d'acide à l'extrait de malt est favorable tant que la neutralité à l'orange n'est pas atteinte : on peut ainsi quintupler l'action de la diastase protéolytique. Mais, comme pour l'amylase, la moindre quantité d'acide libre, ajoutée au delà de la dose nécessaire pour décomposer les sels alcalins à l'orangé, devient retardatrice. Les phosphates bibasiques alcalins exercent leur effet retardateur en vertu de cette qualité et non en vertu de la nature du métal. Dans les opérations ayant pour but d'isoler et de purifier les diastases, les faits précédents acquièrent une grande importance : le ppté produit par l'alcool dans un extrait de malt entraîne les sels alcalins à l'orangé en plus forte proportion que les sels acides à la phthaléine; d'où diminution de l'activité de la diastase protéolytique. — Il existe d'autres substances, capables de décomposer les phosphates secondaires et qui empruntent à cette réaction un effet favorable capable d'exalter ou de masquer leur effet propre. Tels sont les sels de chaux, de magnésie, d'alumine. Si, pour séparer leur effet propre de celui qu'ils peuvent

acquérir dans la double décomposition, on compare leur action sur la diastase protéolytique, d'une part, dans l'extrait de malt naturel renfermant des phosphates secondaires, d'autre part, dans ce même milieu privé de phosphates secondaires par addition convenable d'un acide, voici ce que l'on trouve : CaCl_2 , par exemple, qui accélère la protéolyse dans un extrait de malt naturel, devient au contraire nettement rétardeur dans le même extrait, rendu acide à l'orangé. On peut interpréter ceci en disant que CaCl_2 a un effet propre rétardeur : il n'emprunte son action favorisante qu'à une double décomposition avec les phosphates bibasiques de l'extrait de malt. — Ces observations ont une portée plus générale encore ; un grand nombre de liquides naturels, lait, sérum sanguin, urine, suc de levure de Büchner, partagent avec l'extrait de malt la propriété de se comporter, vis-à-vis des réactifs colorés, comme un mélange de phosphates mono- et bibasiques, acide à la phtaléine, alcalin au méthylorange.

G. ANDRÉ.

Sur la solubilisation des matières azotées du malt ; P. PETIT et G. LABOURASSE (*C. R.*, t. 131, p. 349 ; 30.7.1900). — Les auteurs opèrent sur un malt de champagne, faiblement touraillé. Les infusions dans l'eau distillée, faites pendant 2 heures à diverses températures, étaient filtrées ; une partie bouillie 2 heures au réfrigérant ascendant était filtrée et ramenée au volume primitif. Sur les deux liquides, bouilli et non bouilli, on a dosé : l'azote total (et par diff. l'azote coagulable), l'azote précipité par l'acide phosphotungstique, l'azote que précipite le sulfate de zinc (albumoses), l'azote à l'état d'ammoniaque formé après l'action de HCl étendu et bouillant. Des chiffres fournis par les auteurs il ressort qu'il y a augmentation continue de l'azote soluble, le maximum étant situé vers 55° ; les substances coagulables diminuent régulièrement et, à partir de 62° , l'azote total décroît de nouveau. Ces variations sont explicables soit par l'existence d'un enzyme solubilisant les matières coagulables, soit par un double phénomène : coagulation qui augmente d'intensité avec la temp., mais commençant déjà pendant l'infusion, puis action exercée par un enzyme sur les matières azotées insolubles du malt. La nature des corps ainsi rendus solubles ne saurait être indiquée avec certitude, car les divers réactifs employés précipitent partiellement les mêmes substances : la somme des quantités d'azote dosées séparément est de beaucoup supérieure à l'azote total. De plus, HCl agit sur les matières coagulables pour les solubiliser. En étudiant le liquide bouilli, on élimine cette action perturbatrice ; mais si la somme des azotes partiels est, en certains

cas, supérieure à l'azote total, on trouve que cette somme des azotes partiels croît jusque vers 40-45°, puis décroît régulièrement. Le maximum est atteint, entre 40 et 45°, pour les matières précipitées par l'ac. phosphotungstique, SO_4Zn et pour celles changées en AzH^3 par les acides. Au contraire, l'azote total augmente jusqu'à 55° environ : des matières azotées solubles et non coagulées échappent donc aux dosages précédents.

G. ANDRÉ.

Sur les matières azotées du malt; P. PETIT et G. LEBOURASSE (*C. R.*, t. 131, p. 394; 6.8.1900). — Les matières azotées subissent, pendant le houblonnage et la cuisson, des transformations qui sont fortement influencées par la composition minérale de l'eau employée à la saccharification. Ceci résulte d'expériences dans lesquelles les auteurs ont saccharifié chaque fois 100 kilogr. de malt, en employant la même marche de saccharification, de cuisson et de fermentation. L'eau était additionnée des matières minérales suivantes : 1° 47^{gr},6 SO_4Ca par hectolitre; 2° 17^{gr},8 NaCl ; 3° 11^{gr},95 de bicarbonate calcique. Après fermentation, il y a diminution très notable des corps amidés pour NaCl et le bicarbonate calcique, mais à peu près nulle pour CaSO_4 . — Pendant la fermentation, la levure consomme une proportion relativement petite de corps amidés, sauf en présence de NaCl ; elle fait disparaître des quantités très notables de peptones (dosées par l'ac. phosphotungstique) et d'albumoses (dosées par ZnSO_4), sauf en présence de NaCl . Celui-ci favorise la formation, pendant la cuisson, de corps amidés et d'albumoses que la levure absorbe.

G. ANDRÉ.

Sur les dextrines de saccharification; P. PETIT (*C. R.*, t. 131, p. 453; 20.8.1900). — L'auteur prépare les dextrines qui se ferment dans la saccharification d'un empois de fécule à 50°, 60°, 70°, et il arrête l'action par un chauffage rapide dès que l'iode ne fournit plus de coloration. L'action de la diastase sur ces produits lui a montré que les résultats obtenus sont absolument divergents, comme nombre et comme composition, suivant l'âge de cette diastase et les conditions de sa conservation. A ces résultats on ne peut attribuer aucune importance, attendu qu'on ne connaît aucune manière de définir chimiquement la diastase utilisée.

G. ANDRÉ.

Etude préliminaire du chimisme de l'encéphale; N. ALBERTO-BARBIERI (*C. R.*, t. 131, p. 347; 30.7.1900). — L'auteur étudie quels sont les principes de l'encéphale abandonné 12 à 18 heures dans l'étuve à la temp. de 45°. Le cerveau d'animaux finement

preyé et délayé, une demi-heure ou une heure après la mort, dans le triple de son poids d'eau distillée bouillie, est mélangé dans un ballon avec de la levure de bière et exposé à la temp. de 45°. On recueille le gaz carbonique qui se dégage et dont le volume, en centimètres cubes, est égal environ au poids en grammes du cerveau employé. Il se forme un peu d'alcool. Pendant la distillation de la masse, il se dégage PH^3 . On a réuni ensuite les différents produits de la distillation (sauf la partie qui a servi à rechercher l'alcool) auxquels on a ajouté la liqueur séparée par décantation et filtration des parties de la matière nerveuse insoluble restée dans le ballon. Après addition de potasse et distillation, on a isolé un corps à odeur de seringa (ptomaïne), un autre paraissant être de nature phénolique et un corps amidé intermédiaire entre la leucine et la butalanine (voir les détails opératoires dans la note). La partie insoluble dans l'eau, séchée, puis réduite en poudre et épuisée à l'éther, a fourni de la cholestérine, de la margarine, de la stéarine, de l'oléine. Le résidu insoluble dans l'éther, insoluble dans l'eau à froid et à chaud, dans les acides et les alcalis, est probablement formé en grande partie de kératine.

G. ANDRÉ.

Sur la nature des hydrates de carbone de réserve de la fève de Saint-Ignace et de la noix vomique; Em. BOURQUELOT et J. LAURENT (*C. R.*, t. 131, p. 276; 23.7.1900). — Les hydrates de carbone de réserve, qui constituent la majeure partie des albumens de la fève de Saint-Ignace et de la noix vomique, fournissent à l'hydrolyse du mannose et du galactose. Pour expliquer la provenance de ces deux sucres, les auteurs admettent qu'il existe dans l'albumen plusieurs mannanes et plusieurs galactanes à poids moléculaires différents, et ils corroborent cette hypothèse par les expériences suivantes. Ils chauffent un même poids d'albumen de fève de Saint-Ignace avec SO^4H^2 à 1, 2, 3 0/0 pendant des temps égaux et trouvent, par le dosage, que le rapport $\frac{\text{mannose}}{\text{galactose}}$ augmente avec la proportion de SO^4H^2 employé. On rend le fait évident si on ramène les chiffres à 100 parties du mélange mannose-galactose de chaque essai :

	I.	II.	III.
Mannose.....	21.9	42.6	44.21
Galactose.....	78.1	57.4	55.79

Le rapport ne peut être constant que lorsque la totalité des hydrates de carbone est hydrolysée. Dans les essais exécutés avec l'albumen de la noix vomique, on a fait varier la durée de l'hydrolyse, la pro-

portion de l'acide et la temp. restant constantes. On obtient ainsi, en rapportant les chiffres à 100 du mélanges des deux sucres :

	Hydrolyse de 40 minutes.	Hydrolyse de 80 minutes.	Hydrolyse de 120 minutes.	Hydrolyse de 160 minutes.
Mannose.....	traces	7.98	15.96	20.77
Galactose.....	100	92.02	83.04	79.23

Il semble donc qu'il existe plusieurs mannanes et plusieurs galactanes.

G. ANDRÉ.

Sur la matière colorante d'Echinus esculentus; A. B. GRIFFITHS (*C. R.*, t. 131, p. 421; 13.8.1900). — Le pigment violet d'Echinus a pour formule $C^{16}H^{12}Az^2O$; il se dissout dans l'éther, l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique. Ces solutions ne donnent pas, au spectroscope, de bandes caractéristiques d'absorption. Ce pigment est très fugitif. Bouilli avec des acides minéraux forts, il se transforme en leucine et ac. formique. Il constitue une lutéine ou un lipochrome.

G. ANDRÉ.

Sur la composition des cendres de quelques plantes médicinales; A. B. GRIFFITHS (*C. R.*, t. 131, p. 422; 13.8.1900). — L'auteur donne la composition des cendres des plantes suivantes : *salsepareille*, *cardamome*, *hydrastis*, *chêne*, *ratanhia*, *belladone*, et confirme, quant à la présence du manganèse dans ces cendres, les travaux de M. Pichard.

G. ANDRÉ.

Action de quelques ferments solubles après refroidissement vers — 191° au moyen de l'air liquide; M. POZERSKI (*C. R. Soc. de biol.*, 1900, p. 714). — Des solutions de présure, diastase salivaire, invertine, amylase, inulase, trypsine, pepsine se sont montrées aussi actives après avoir été maintenues 45 minutes dans l'air liquide que les mêmes solutions conservées à la température ordinaire. Les diastases sont inattaquées par le froid.

ARTHUS

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 161. — Expériences sur les théories de la teinture;
par M. P. SISLEY.**

Witt, en 1890 (1), émit sur les phénomènes de teinture une ingénieuse hypothèse qui consistait à les assimiler à des phénomènes de dissolution.

Cet auteur compare la teinture d'une fibre à l'extraction d'un corps dissous par un solvant non miscible à l'eau. L'extraction de l'iode de sa solution aqueuse par le chloroforme, serait un phénomène analogue à l'extraction d'une matière colorante en solution par une fibre appropriée.

La teinture du chloroforme par l'iode ne différerait de celle de la fibre par la matière colorante qu'en ce que la fibre teinte serait une dissolution solide de la couleur dans la substance de la fibre, comme les verres colorés sont des solutions solides d'oxydes métalliques dans un silicate.

Depuis dix ans les recherches faites dans le but d'éclaircir cette question si complexe de la teinture n'apportèrent que très peu d'expériences à l'appui de cette théorie de la dissolution; elles eurent au contraire presque toutes pour but de la combattre et d'apporter des arguments nouveaux en faveur des deux théories rivales, la théorie mécanique et la théorie chimique.

Cette théorie aurait dû cependant attirer davantage l'attention des chercheurs, car il est bien difficile de considérer comme des phénomènes purement chimiques ou purement mécaniques tous les modes de teinture si nombreux et si divers que le coloriste est obligé de mettre en œuvre pour arriver à teindre les différentes fibres seules ou mélangées. La théorie de la dissolution avait en outre l'avantage de servir de trait d'union entre les deux théories, chimique et mécanique; car, comme nous l'avons déjà dit autre

(1) O. N. WITT, *Färber Zeitung*, 1890, p. 1.

part (1), tout ce que nous savons sur les phénomènes de dissolution tend à les faire considérer comme des phénomènes d'un ordre particulier où les réactions chimiques jouent un rôle important; rien ne s'opposant d'ailleurs à ce qu'il y ait réaction chimique entre la fibre, dissolvant, et la matière colorante, corps dissous.

Notre travail a pour but d'apporter de nouveaux arguments en faveur de cette théorie de la dissolution, en montrant que les analogies qui existent entre les phénomènes de teinture et ceux qui se passent lorsqu'on extrait une matière colorante de sa solution aqueuse au moyen d'un dissolvant non miscible à l'eau se poursuivent beaucoup plus loin qu'on ne l'avait montré jusqu'alors.

L'état de nos connaissances sur les substances albuminoïdes et les fibres animales en particulier, nous permet de les considérer comme des composés quaternaires renfermant dans leur molécule des groupements acides et basiques, probablement carboxyliques, et aminés ou iminés. Etant donné ces fonctions chimiques des fibres animales d'une part et de l'autre la constitution des matières colorantes, qui, nous le savons, renferment toutes des groupes salifiables, il paraissait tout naturel d'admettre qu'au moins en ce qui concerne ces fibres animales, il pouvait y avoir, lors du phénomène de teinture, salification entre les fibres jouant le rôle de bases ou d'acides et les groupements acides ou basiques des matières colorantes.

C'est de cette hypothèse qu'est née la théorie chimique de la teinture.

Il est juste de remarquer qu'un certain nombre d'expériences semblaient donner raison à cette hypothèse.

C'est principalement sur ces expériences, qui, jusqu'à ces derniers temps, étaient considérées comme les plus solides arguments en faveur de la théorie purement chimique de la teinture, qu'ont porté mes recherches.

On sait que la laine et la soie se teignent à l'ébullition dans une solution incolore de rosaniline. Ce phénomène, observé pour la première fois par Jacquemin, a été interprété en faveur de la théorie chimique de la teinture. On a voulu voir dans cette réaction une combinaison entre les fonctions acides de la fibre et la base rosaniline incolore, formant un véritable sel coloré; on sait, en effet, que la rosaniline est incolore et que ses sels sont colorés en rouge.

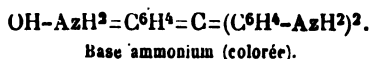
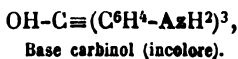
(1) A. SEYEWETZ et P. SISLEY, *Chimie des matières colorantes artificielles*, 1893, p. 14.

Knecht (1) a montré d'autre part que, si l'on teignait de la laine ou de la soie dans une solution neutre de fuchsine, la base seule se fixait sur la fibre, le bain épuisé renfermant tout l'acide chlorhydrique contenu dans la matière colorante à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. La chrysoidine et le violet cristallisé se comporteraient d'une façon identique. Il semblait donc se faire une double décomposition d'ordre chimique entre la fibre et la matière colorante.

Georgewics (2), reprenant cette question, a répété les expériences de Knecht qu'il a confirmées. Il a en outre étudié l'action de corps chimiquement indifférents tels que morceaux de porcelaine poreuse, perles de verre, sur des solutions de fuchsine.

Ces substances se colorent, et en les lavant à l'eau froide, il constate que l'acide chlorhydrique est resté dans le bain. C'est un phénomène analogue à celui observé par Knecht avec la laine et la soie, avec cette différence qu'il ne saurait y avoir combinaison saline entre ces substances inactives et la base colorée.

Suivant cet auteur, la coloration rouge serait due à l'existence de deux formes tautomères de la rosaniline, l'une incolore, correspondant à la formule de Rosenstiehl et l'autre colorée, base ammonium.



C'est cette dernière forme qui se trouverait dans les solutions aqueuses dissociées des sels. Suivant Georgewics, la base incolore ne serait stable en solution qu'en présence d'un excès d'alcali; et il donne, du fait que la laine et la soie se teignent en rouge dans une solution alcaline incolore de rosaniline, l'explication suivante : L'alcali et la base ne seraient pas absorbés par la fibre en même proportion, de sorte que la base subirait sur la fibre la transposition moléculaire du carbinol en base ammonium.

Georgewics, qui est un adversaire de la théorie de Witt, tire de ses expériences la conclusion que la teinture des perles de verre, comme celle de la fibre, est une action purement mécanique due à l'adhérence.

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 1557.

(2) *Mittheilungen des Technologischen gewerbe Museum Wien (Färber Zeitung)*, 1894-1895, p. 9, 119 à 122.

C. Gillet (1), dans un récent travail, combat ces conclusions et ses recherches tendent à détruire les arguments de Georgewis en faveur de la théorie purement mécanique de la teinture. D'après cet auteur, lorsque les perles de verre, plongées dans une solution de fuchsine pendant un certain temps, se couvrent d'un précipité rouge, cela tient à la formation de silicate de rosaniline coloré, dont une partie reste fixée sur le verre et l'autre en suspension dans le liquide, la liqueur renfermant des chlorures de sodium et de calcium.

J'ai repris moi-même l'étude de cette question en ce qui concerne la teinture de la soie. J'ai volontairement laissé de côté la laine, car on sait avec quelle facilité cette fibre peut s'altérer au cours des opérations de teinture. Un simple vaporisage suffit pour lui faire perdre du soufre, et Knecht lui-même a montré que les acides étendus transformaient à l'ébullition la laine en un produit soluble, l'acide lanuginique, capable de donner avec les matières colorantes basiques des laques insolubles. En sorte qu'une simple teinture substantive peut devenir une teinture adjective où les produits d'altération de la fibre jouent le rôle de mordant. Avec la fibroïne rien de semblable n'est à craindre; c'est pourquoi j'ai choisi la fibre de soie soigneusement décrusée et rincée à l'eau et à l'alcool pur.

J'ai remarqué que, lorsqu'on chauffe avec de l'eau distillée bouillie de la rosaniline cristallisée pure, incolore, la solution se colore en rose devenant de plus en plus vif. Je me suis assuré que l'acide carbonique de l'air n'intervenait pas dans la réaction et que cette coloration se produisait aussi bien en se servant de vases en platine qu'avec ceux en verre ou en porcelaine; la silice ne joue donc aucun rôle.

L'addition d'un excès d'alcali à la solution de rosaniline empêche la coloration rouge de se produire.

Si l'on chauffe la solution de rosaniline avec de la soie cette fibre se teint très rapidement en rouge vif; la teinture a même lieu avec des solutions de rosaniline rendues alcalines par la soude caustique; néanmoins l'addition d'alcali nuit à la teinture et à une certaine dose l'entrave complètement.

La teinture cesse avec une solution renfermant plus de 1^{er},50 de NaOH par litre. On observe les mêmes phénomènes avec une solution de fuchsine bouillante additionnée d'alcali:

En répétant l'expérience de Knecht, c'est-à-dire en teignant de

(1) *Revue générale des Matières colorantes*, 1899, p. 15.

la soie avec de la fuchsine pure en liqueur *neutre*, j'ai constaté qu'après épuisement du bain, une partie au moins de l'acide chlorhydrique de la matière colorante se retrouvait dans celui-ci; mais il m'a été impossible d'y retrouver la moindre trace d'ammoniaque. L'expérience, répétée avec la laine, m'a donné à côté de HCl des traces d' AzH_3 ; je serai assez porté à croire que cela tient à une altération de la fibre sous l'influence de l'eau bouillante; mais ce qui est certain, c'est qu'avec la soie bien décrusée, le bain épuisé ne renferme pas d'ammoniaque, mais seulement un peu d'HCl. La fibre de soie s'est donc comportée comme les perles de verre de Georgewics.

J'ai poussé plus loin l'expérience et j'ai recherché si d'autres corps neutres n'étaient pas capables de provoquer des phénomènes analogues. Une expérience très curieuse que j'ai déjà signalée ailleurs (1), en donnant raison à cette manière de voir, m'a fourni un argument très sérieux en faveur de la théorie de la dissolution.

Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes 100 cc. d'eau distillée avec 2 cc. de soude normale et une petite quantité de rosaniline cristallisée pure, on obtient une liqueur incolore dans laquelle la soie se teindrait à l'ébullition en rouge. Si on prend une partie de cette solution et qu'on l'agite à froid avec de l'alcool amylique pur et *neutre*, on n'obtient aucune coloration, mais si l'on porte à l'ébullition, on voit celui-ci se colorer immédiatement en rouge plus ou moins vif comme l'aurait fait la fibre de soie.

Cette réaction n'est pas spéciale à la rosaniline. On l'observe également avec la base du vert malachite, du violet cristallisé, du bleu victoria. Ces bases en solution ou en suspension dans l'eau teignent à chaud les fibres et colorent également l'alcool amylique.

C'est la base incolore du violet cristallisé qui donne de beaucoup la réaction la plus nette. On la prépare en précipitant à froid par un excès de soude caustique une solution de violet cristallisé, on porte à l'ébullition, jette sur filtre et reprend la base brute que l'on fait cristalliser dans l'alcool en présence d'un excès de soude caustique. On l'obtient ainsi parfaitement blanche et bien cristallisée; elle est totalement insoluble dans l'eau froide ou chaude.

Mise en suspension dans l'eau, elle teint à l'ébullition une flotte de soie même en présence d'une quantité d'alcali correspondant à 1 gr. de NaOH par litre.

Pour faire l'essai à l'alcool amylique dans un tube à essai, on

(1) *Revue générale des Matières colorantes*, 1900, t. 5, p. 180.

ajoute 5 cc. d'eau distillée bouillie et froide, quelques cristaux de base incolore, puis 1/2 cc. d'alcool amylique neutre. En agitant à froid, on n'obtient aucune coloration de l'alcool, mais en chauffant on voit, à l'ébullition, l'alcool se colorer en violet très intense.

Cette réaction n'est pas entravée par la présence d'une quantité d'alcali assez élevée. En répétant l'essai avec 2 cc. de soude décime normale, on obtient encore, à l'ébullition, une coloration violette de l'alcool amylique.

Ces phénomènes, qui établissent un parallèle complet entre la manière dont se comportent la fibre d'une part et le dissolvant de l'autre, peuvent-ils être attribués à une impureté acide de l'alcool amylique, comme l'ont voulu voir certains partisans de la théorie de la salification en teinture ? Je n'hésite pas à répondre non ! Car en effet, l'alcool que j'ai employé avait subi une soigneuse purification. Agité avec de la soude à 5 0/0, décanté et lavé, il était chauffé à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant 2 heures sur de la chaux vive pour saponifier les traces d'éthers qu'il pouvait contenir et finalement fractionné par distillation en ne recueillant que les fractions bouillant à 128-131°. Enfin, pour plus de sûreté et surtout pour le priver à l'occasion d'acide carbonique, immédiatement avant chaque expérience, l'alcool devant être employé était agité avec une lessive de soude faible, décanté et filtré. Je me suis assuré que l'acide carbonique atmosphérique ne jouait aucun rôle dans le phénomène, car, comme dans le cas de la soie, l'expérience réussit tout aussi bien dans un courant d'hydrogène pur, avec des réactifs préalablement bouillis.

On pourrait encore objecter que l'ébullition en liqueur neutre ou alcaline de l'alcool amylique telle que je la pratique dans l'essai avec la base du violet cristallisé ou la rosaniline, provoque son acidification. Il n'en est rien ; il est facile de le constater en faisant un essai à blanc.

Dans deux tubes à essai, l'on ajoute 5 cc. d'eau, 1/2 cc. d'alcool amylique et deux gouttes de teinture de phénol-phtaléine, on porte à l'ébullition l'un des tubes ; après refroidissement, on ajoute à chacun d'eux une goutte de soude décime normale, on constate que l'intensité de la coloration de la solution aqueuse est la même dans les deux cas, par conséquent l'alcool ne s'est pas acidifié par ébullition.

On peut répéter l'essai en faisant bouillir 5 cc. d'eau, 1/2 cc. d'alcool amylique et 2 cc. de soude décime normale, après refroidissement on colore par une goutte de phénol-phthaléine et titre par l'acide sulfurique également décime normal ; on constate qu'il faut

encore 2 cc. de cet acide pour obtenir la neutralisation et que par conséquent il n'y a pas eu acidification.

Il pouvait paraître curieux que l'alcool amylique seul provoque ce phénomène de coloration alors que d'autres dissolvants tels que le toluène ne donnent rien ; j'ai donc cherché un autre dissolvant non miscible à l'eau, donnant la réaction ; je l'ai trouvé justement dans un corps dont la constitution même exclue la possibilité de la présence d'un acide libre ; je veux parler de l'aniline.

Si en effet on chauffe de l'aniline pure récemment rectifiée avec de l'eau et de la base incolore du violet cristallisé, ce dissolvant se colore en violet aussi bien que la fibre de soie ou l'alcool amylique.

Quelle est donc l'explication rationnelle du phénomène ? C'est évidemment celle que donnait Georgewics ; la fibre de soie, l'alcool amylique ou l'aniline se comportent d'une manière identique ; ces différents corps provoquent une réaction d'ordre chimique c'est-à-dire une transposition moléculaire de la base incolore en base colorée, mais, il n'y a en aucune façon combinaison définie entre ces corps avec formation d'un véritable sel coloré comme le voudraient les partisans de la théorie de la salification en teinture que j'appellerai la théorie purement chimique de la teinture.

Cette manière de voir vient de recevoir une éclatante confirmation par le travail tout récent de Hantzsch (1) sur les bases et les sels des colorants de la famille du triphénylméthane dans lequel il démontre l'existence des formes colorées et incolores des bases et des sels. Cet auteur est même arrivé à trouver comme moi que le violet cristallisé est le colorant se prêtant le mieux à ces phénomènes de tautomérie.

Enfin s'il devait exister encore un doute, je citerai l'expérience suivante que j'ai tirée de la manière dont se comporte la soie teinte à la rosaniline ou la base incolore du violet cristallisé, lorsqu'on la soumet au démontage à l'alcool bouillant. Comme l'ont déjà démontré Guehm et Röthli (2) la soie teinte avec la rosaniline se laisse très facilement démonter par l'alcool bouillant, il existe même à cet égard une différence sensible avec la manière dont se comporte la fibre teinte avec la fuchsine sel. J'ai constaté qu'il en était de même avec la fibre teinte avec la base du violet cristallisé ; l'alcool ayant servi au démontage de la fibre est fortement coloré.

Si l'on cherche à expliquer ce phénomène en partant de la théorie

(1) *D. ch. G.*, t. 33, p. 752-760.

(2) *Zeit. ang. Ch.*, 1898, p. 483.

chimique de la teinture considérant la fibre teinte comme un véritable sel, on est obligé d'admettre que l'alcool ayant servi au démontage lequel est fortement coloré tient en dissolution un sel de rosaniline ou de violet cristallisé dans lequel l'acide serait constitué par la fibre elle-même, car si l'on admettait que le démontage de la fibre était dû à un phénomène de dissociation, la rosaniline et la base du violet cristallisé étant incolores la solution alcoolique devrait l'être aussi ce qui n'est pas le cas. Dans la première hypothèse, la fibre perdant de sa substance devrait perdre du poids ; or il n'en est rien ; j'ai même constaté que l'on pouvait teindre avec la rosaniline et démonter par l'alcool bouillant un très grand nombre de fois une même flotte de soie sans qu'elle perde sensiblement de son poids.

Je poursuis en ce moment des essais dans le but d'utiliser cette méthode pour préparer, à l'état de pureté, les modifications colorées des diverses bases de la famille du triphénylméthane.

On sait que les dissolutions de certains colorants amido-azoïques sulfonés possèdent une couleur différente suivant qu'ils sont à l'état de sel ou que leurs solutions sont additionnées d'un acide minéral.

Nietzki (1) ayant remarqué que dans ces dissolutions acides, les fibres animales se teignaient avec la couleur du sel alcalin avait cru pouvoir tirer de cette observation un argument en faveur de la théorie chimique de la teinture.

L'orangé 3, par exemple (colorant obtenu en copulant l'acide sulfanilique diazoté avec la diméthylaniline), se dissout comme on le sait en jaune orangé dans l'eau et ses solutions additionnées d'un acide minéral virent au rouge cerise. Ce colorant est pour cette raison employé comme indicateur dans l'analyse volumétrique.

Si dans la solution acide cerise, on teint une flotte de soie, cette fibre se teint en jaune orangé. Suivant Nietzki il se ferait un véritable sel, la fibre jouant le rôle de base avec l'acide libre cerise.

Or l'acide libre de l'orangé 3 qu'il est très facile de préparer et qui se présente en magnifiques cristaux ayant l'aspect du chlorure chromique anhydre se dissout dans l'eau en jaune orangé tout comme ses sels alcalins ; ses solutions ne deviennent cerise que par addition d'une petite quantité d'un acide minéral, il se forme sans doute une combinaison d'addition acide analogue à celle décrite par Schimansky (2) pour le rouge congo.

(1) *Chemie der Organische Färbstoffe.*

(2) *Mittheilungen des Technologischen Gewerbe Museum's*, 1900, p. 39.

J'ai montré d'autre part (1), que si l'on agite cette solution rouge cerise avec de l'alcool amylique neutre, celui-ci se colore également en jaune orangé. On voit donc que la soie et l'alcool amylique se comportent d'une manière identique, en dissociant la combinaison d'addition cerise pour s'emparer de l'acide jaune orangé, ils provoquent bien une réaction chimique, mais là encore, il n'y a pas combinaison définie entre les groupements basiques de la fibre et la matière colorante acide.

Il est facile de trouver d'autres exemples : les solutions de bleu carmin sont bleu verdâtres ; additionnées d'un acide minéral, elles deviennent vertes, puis jaunes par suite de la formation de sels polyacides. Si dans la solution acide verte, on teint une flote de soie, cette fibre se colore en bleu verdâtre. En agitant cette solution verte avec de l'alcool amylique, ce dissolvant, dissocie le sel polyacide vert en se colorant en bleu, identiquement comme l'aurait fait la fibre de soie.

On voit donc que, dans le cas des colorants acides, il est également impossible de prouver expérimentalement qu'il y ait combinaison avec les groupements basiques de la fibre. Les expériences nouvelles que je viens de citer montrent au contraire qu'il y a entre la manière dont se comportent le dissolvant neutre d'une part, et de l'autre la fibre de soie une similitude d'action frappante.

Ces expériences en donnant leur véritable signification à des phénomènes exploités à tort en faveur de la théorie de la salification en teinture, apportent de sérieux arguments en faveur de la théorie de la dissolution d'O. Witt.

Si l'on admet cette théorie, il semble de prime abord que pour qu'une fibre puisse se teindre dans une solution de matière colorante, il faut que cette dernière, dans les conditions de l'expérience, soit plus soluble dans la substance de la fibre que dans l'eau. C'est en effet l'opinion de Witt, qui admet que tous les colorants sont plus ou moins solubles dans les diverses fibres, mais que ceux-ci ne deviennent substantifs pour une fibre donnée que lorsqu'ils sont plus solubles dans la substance de la fibre que dans l'eau.

Or si l'on cherche à vérifier cette hypothèse en déterminant quelle est la quantité maximum de matière colorante que peuvent fixer 100 parties de fibre connaissant le maximum de solubilité de cette couleur dans l'eau aux conditions de l'expérience de teinture ; on est obligé de reconnaître que dans le cas de couleurs très

(1) *Revue générale des Matières colorantes*, 1900, t. 5, p. 180.

solubles dans l'eau, la solubilité dans l'eau est bien plus grande que dans la fibre.

D'autre part, si l'on teint le même poids de soie avec des proportions croissantes d'une couleur, 1/2, 1, 5, 10, 20, 100 0/0, etc..., on remarque que pour les faibles pourcentages, la soie extrait la totalité de la couleur, au delà de 1 0/0 environ il y a partage entre la fibre et l'eau et dans les pourcentages élevés, la fibre n'extrait plus qu'une quantité infime de couleur par rapport à la quantité restant dans le bain de teinture.

Si on cherche à interpréter ces phénomènes en ne faisant entrer en ligne de compte que les proportions des trois corps en présence : colorant, fibre et eau, on arrive à la conclusion que le rapport existant entre la solubilité de la couleur dans la substance de la fibre d'une part et la solubilité dans l'eau de l'autre est dans le rapport de $\frac{\infty}{1}$ dans le cas des solutions aqueuses très diluées et tend au contraire vers $\frac{1}{\infty}$ dans le cas des solutions aqueuses très concentrées.

De prime abord ces résultats semblaient en contradiction avec la théorie de la dissolution. J'ai donc cherché si de pareils phénomènes ne se passeraient pas lorsqu'on extrait des matières colorantes ou des substances quelconques de leurs solutions aqueuses par des dissolvants non miscibles à l'eau. Je poursuis en ce moment des recherches en ce sens et suis déjà en mesure d'affirmer que dans un assez grand nombre de cas les dissolvants se comportent encore identiquement comme les fibres. Cette question dont j'entends me réserver l'étude, fera l'objet d'une prochaine communication et jettera, je l'espère, un jour nouveau sur cette question si complexe de la teinture.

(Laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et C^{ie}, teinturiers à Lyon.)

N° 162. — La composition du pigment orange d'uraster rubens; par le D^r A. B. GRIFFITHS et M. F. W. WARREN.

Nous avons déterminé la composition chimique du pigment orange de la peau d'*uraster rubens*. Le pigment et les graisses sont solubles dans l'alcool bouillant. La solution filtrée est évaporée à sec, et le résidu est traité avec une solution de soude, et le pigment est extrait rapidement avec le sulfure de carbone. On évapore spontanément : le pigment orange (rouge ?) reste comme résidu amorphe.

Les analyses de ce pigment ont donné les résultats suivants :

I. Substance employée.....	0 ^{gr} ,2460
CO ²	0,5786
H ² O.....	0,1344
II. Substance employée.....	0 ^{gr} ,0855
Volume d'azote.....	13 ^{cc} , 75
Pression barométrique.....	758 ^{mm}
Température.....	19°

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ Az ⁴ O ² .
	I.	II.	
Carbone.....	64.15	"	64.43
Hydrogène.....	6.07	"	6.04
Azote.....	"	18.5	18.90
Oxygène.....	"	"	10.63

Ces résultats répondent à la formule

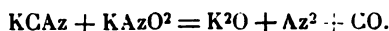


Les solutions de ce pigment (urastérine) ne donnent pas au spectroscopie les bandes caractéristiques d'absorption.

(Travail fait aux laboratoires de l'École de pharmacie de Brixton, Londres.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

L'explosivité d'un mélange de cyanure et de nitrite de potassium; G. W. van GEUNS (*R. tr. chim. P.-B.*, t. 19, p. 186). — L'auteur a trouvé que le mélange de KCAz et AzO²K détone violemment vers 450°; la décomposition probable étant exprimée par l'équation :



A. VALEUR.

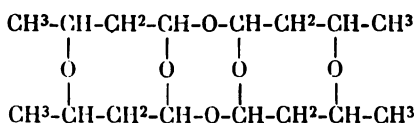
Sur l'isodialdane (tétraldane de Wurtz); C. A. LOBRY de BRUYN et H. C. BIJL (*R. tr. chim. P.-B.*, t. 19, p. 173). — Wurtz a obtenu dans la condensation de l'aldol, outre le dialdane CH³-CHOH-CH³-CH=CH-CHOH-CH³ dont il a établi la consti-



tution, un autre produit F. 112°, l'isodialdane. Ce composé se formait en chauffant l'aldol à 125° mais en trop petite quantité pour que son étude pût être abordée. Les auteurs ont obtenu ce même produit en abandonnant l'aldol pendant plusieurs mois avec de l'acide cyanhydrique liquide. Il n'y a pas dans ce cas combinaison de CAzH et d'aldol, mais déshydratation. On chasse CAzH par distillation et on fait crist. dans l'alcool à 50 0/0. L'isodialdane se sépare de sa sol. étherée sous deux formes crist. F. 112-113°; il se dissout dans la plupart des solv. org. Son poids moléculaire correspond à $(C^8H^{14}O_3)^2$ et répond à la condensation de 4 mol. d'aldol avec perte de $2H^2O$; le nom d'isodialdane est donc impropre et doit être remplacé par celui de *tétraldane*. Ce composé ne possède ni fonction aldéhydrique ou cétonique, ni double liaison, ni fonction alcoolique; il est en un mot caractérisé par l'absence de toute fonction. Il est *inverti* facilement par les acides dilués; le pouvoir réducteur apparaît après quelques secondes d'ébullition.

Le tétraldane possède ainsi une analogie frappante avec le saccharose; néanmoins, les essais de synthèse du maltose et du saccharose par condensation de leurs produits d'hydrolyse sous l'influence de CAzH pur sont restés infructueux.

Sa formule de constitution serait :



A. VALEUR.

Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres; W. Alberda van EKENSTEIN et C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. chim. P.-B.*, t. 19, p. 178). — Les auteurs font connaître quelques particularités sur un certain nombre de dérivés nouveaux qu'ils ont obtenus au cours de leurs recherches sur les sucres.

La *tribenzal-d-sorbit* s'obtient en chauffant au B.-M. pendant 1/4 d'heure la sorbite (5 gr.), la benzaldéhyde (10 gr.) et HCl à 35 0/0 (15 cc.); elle est séparée facilement des dérivés mono et dibenzaliques qui sont beaucoup plus solubles dans l'acétone. F. 185° $[\alpha]_D = +30^\circ$ en sol. chloroformique à 0,4 0/0 a été essayée. L'action des trois nitrobenzaldéhydes sur la mannite, la sorbite et la dulcité.

La d-mannite seule se combine avec les 3 isomères; la condensation s'effectue en présence de HCl concentré, en maintenant

3 jours à la temp. ordinaire la d-sorbité s'est combinée seulement avec la p.-nitrobenzaldéhyde, la dulcité n'a fourni aucune combinaison. Voici les constantes des composés obtenus :

	Ortho.		Méta.		Para.	
	F.	$[\alpha]_D$.	F.	$[\alpha]_D$.	F.	$[\alpha]_D$.
Mannite.....	214°	—59°	247°	—30°	162°	—16°
Sorbité.....	"	"	"	"	150°	—58°

Les $[\alpha]_D$ se rapportent à des sol. à 0,4 0/0 dans CHCl_3 .

La combinaison monobenzalique de l'acide l-gulonique se forme par condensation en présence de HCl à la temp. ordinaire crist. dans CH_3OH F. 174°. $[\alpha]_D = -67^\circ$ en sol. méthylique à 1 0/0.

Sels de K et de Na crist.

L'acide l-idosaccharique donne dans les mêmes conditions une combinaison dibenzalique F. 211°. $[\alpha]_D = -27^\circ$ (sol. méthylique à 0,4 0/0).

Sels de K et de Na sirupeux.

Les combinaisons formaliques des d- et l-idites décrites comme triformaliques (*Bull. Soc. chim.*, t. 23, p. 855, 1900) sont en réalité des diformalidites.

L'acide xylotrioxylglutarique fournit un dérivé monoformalique qui peut servir pour la séparation de cet acide et l'identification des xyloses; crist. dans l'alcool étendu avec H_2O qu'il perd à 115°. F. 242°, sels acides et neutre crist.

Dérivé diformalique de l'acide l-gulonique, crist. dans l'alcool dilué. F. 177°. $[\alpha]_D = -88^\circ$ (sol. alcoolique à 1 0/0).

Dérivé diformalique de l'acide l-idonique, F. 226°; $[\alpha]_D = -54^\circ$ (sol. méthylique à 0,4 0/0).

Benzylphénylhydrazone du l-gulose, jaunâtre, crist. dans CH_3OH . F. 124°; $[\alpha]_D = -24^\circ$ en sol. méthylique à 0,5 0/0. A. VALEUR.

Sur la nature du sorbose inactif; J. H. ADRIANI (*R. tr. chim. P.-B.*, t. 19, p. 183). — L'auteur démontre que le sorbose inactif obtenu par l'union des d- et l-sorbose doit être considéré comme une véritable combinaison racémique. A. VALEUR.

BIBLIOGRAPHIE

Leçons de chimie physique. — DEUXIÈME PARTIE : la statique chimique, par VAN'T HOFF ; traduction par M. CORVISY. Edité par A. HERMANN, 8, rue de la Sorbonne.

Le second volume des leçons de chimie physique de M. Van't Hoff intitulé la statique chimique « traite des méthodes auxquelles nous devons les connaissances que nous possédons actuellement sur la grandeur, la structure et le groupement des molécules chimiques ».

La méthode d'exposition, de même que dans la première partie de cet ouvrage « consiste essentiellement à développer toute loi en partant d'un exemple concret convenablement choisi et traité expérimentalement ; l'ensemble des résultats est autant que possible représenté par un graphique ; puis vient la conclusion et enfin les développements théoriques sur la généralité et la portée de cette conclusion ».

Au point de vue pédagogique, cette méthode est excellente ; elle donne une grande clarté à des idées essentiellement abstraites qui par toute autre voie seraient difficilement accessibles aux étudiants novices. L'auteur y procède toujours par affirmations tranchantes, sans jamais manifester un instant d'hésitation, ce qui est, sinon au point de vue philosophique, au moins au point de vue pratique, le meilleur moyen pour enlever la conviction des débutants. C'est essentiellement un ouvrage d'enseignement et de propagande.

En se cantonnant sur le terrain de la science pure, on peut regretter de ne pas trouver une démarcation plus accentuée entre les faits expérimentaux et les hypothèses, les lois rigoureuses et les lois approchées, les généralisations et les simples modes des représentations.

L'ouvrage débute par une explication un peu sommaire de ce que l'on doit entendre par molécule chimique se rattachant à la fois à l'ancienne notion expérimentale d'équivalence et aux hypothèses d'Avogadro. L'auteur considère l'existence de la molécule comme une de ces vérités banales que l'on ne doit plus s'attarder aujourd'hui à discuter, ni même à préciser. Il arrive de suite aux méthodes expérimentales capables de faire connaître la masse de cette molécule.

Quelques pages seulement sont consacrées à la détermination

classique des poids moléculaires au moyen des densités de vapeur. A signaler en passant un procédé assez original pour la détermination de ces densités, en partant comme données expérimentales : de la chaleur latente de vaporisation et de la courbe des tensions de vapeur. La formule de Clapeyron-Carnot rattache à ces grandeurs la densité cherchée.

Le second chapitre consacré à la détermination des poids moléculaires dans les solutions diluées est le plus important de l'ouvrage. Il résume les travaux personnels de l'auteur sur les pressions osmotiques; il doit être lu en entier par les personnes qui désirent se mettre au courant de cet ingénieux procédé pour l'étude théorique des dissolutions. Des renseignements précis y sont donnés sur les membranes semi-perméables, malheureusement trop peu nombreuses encore.

Les solutions solides forment l'objet du troisième chapitre, sujet tout à fait d'actualité qui présente un intérêt capital dans l'étude des alliages métalliques. C'est du reste au cours de recherches sur l'acier, alliage de fer et de carbone, qu'Osmond a été amené à formuler le premier d'une façon précise la notion de ces solutions solides.

Le quatrième chapitre qui commence la seconde partie du volume est consacré à l'isomérisie; une place prépondérante est comme de juste faite à l'isomérisie stéréochimique. Le développement de cette question n'est cependant qu'un résumé sommaire des publications antérieures de Van't Hoff sur le même sujet.

Le dernier chapitre est consacré au polymorphisme cristallin; il présente un intérêt bien inférieur aux précédents. On sent que le sujet est moins familier à l'auteur. Ce ne sont plus des travaux personnels qu'il expose.

Quoiqu'il en soit cet ouvrage sera lu avec profit par les personnes qui s'intéressent à quelques-uns des problèmes sur la constitution de la matière qui ont été le plus agités dans ces dernières années. Il résume d'une façon très claire les faits principaux qui servent de base à ces théories.

LE CHATELIER.

Examen chimique et bactériologique de l'eau (*Examination of Water : Chemical and Bacteriological*); par P. MASON. New-York, John Willey et Sons, éditeurs.

L'ouvrage est divisé en deux parties. La première réservée à l'analyse chimique, comprend l'exposé des méthodes employées pour la détermination des composés minéraux; en général l'auteur décrit un seul procédé pour chaque substance, et la description est

précédée ou accompagnée de considérations intéressantes sur l'origine, les variations du composé dosé, et sur l'interprétation des résultats fournis par l'analyse. Une large place est accordée à la matière organique, et comme conséquence à la contamination. L'auteur cite d'abord les opinions souvent opposées, concernant l'origine des nitrites et des nitrates, leurs relations avec l'azote organique, et se range aux conclusions de M. Mallet fortement ébranlées d'ailleurs, par les publications récentes de M. Schaer et de M. Spiegel. Il en est de même pour l'ammoniaque libre et albuminoïde à la détermination desquels l'auteur attache une grande importance, sans toutefois adopter les conclusions absolues de Wanklyn. M. Mason fait remarquer que certaines eaux non contaminées contiennent normalement ou accidentellement, de fortes proportions d'ammoniaque soit libre ou albuminoïde, de ce nombre sont, les eaux des puits artésiens, celles des puits profonds, ou encore celles qui proviennent de la fonte des neiges, il termine ce chapitre, en recommandant à l'analyste de s'enquérir de l'historique de l'eau analysée avant de tirer des conclusions.

La seconde partie comprend l'analyse bactériologique, et diffère complètement de ce que l'on trouve dans les ouvrages français ou allemands sur ce sujet.

Après la description rapide du mode de préparation d'un bouillon de culture et d'une gélatine nutritive, l'auteur aborde la recherche du *B. coli* commun; basée sur les travaux de Th. Smith, et fondée sur ce fait qu'en bouillon glucosé le *B. coli* commun donne au bout de trois jours un mélange gazeux composé d'H et de CO², dans le rapport de 2 à 1; puis il cite les travaux de Laws et Andrews, de Welch, de Stoddart, ses propres investigations, et il conclut qu'en présence de l'incertitude des procédés, et de la communauté des réactions, la recherche du *B. coli* commun est une opération illusoire. Avec Welch il pense qu'il est préférable de rechercher les probabilités de la présence ou de l'absence du *B. coli* comm. plutôt que le bacille lui-même, en se fondant sur les groupes de colonies (colon-group); et il ajoute que si des eaux incontestablement pures donnent des groupes de colonies, on ne peut nier qu'il existe une relation entre leur nombre et le degré de pollution. Au sujet de l'indice de pollution fécale M. Mason dit, que les essais comparatifs sont susceptibles de donner des résultats supérieurs aux recherches bactériologiques les plus approfondies.

Tel est l'exposé très succinct des parties les plus saillantes de ce livre, très sobre de détails superflus, et rempli de citations tirées des mémoires originaux, le plus souvent sans commentaires.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 NOVEMBRE 1900.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est adopté.

Est proposé pour être membré résident :

M. SILZ (Eugène), secrétaire de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta, présenté par MM. CARNOT et LINDET.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DE LÉVIGNAN, docteur ès sciences, boulevard de la Sauvenière, à Liège (Belgique), présenté par MM. Camille GILLET et DELÉPINE ;

M. TABART (Eimmanuel), pharmacien de 1^{re} classe, 47, rue du Loing, à Montargis (Loiret), présenté par MM. DELÉPINE et MOUNEYRAT ;

M. HARRIES, professeur à l'Université de Berlin, 1, Hessische Strasse, Berlin, présenté par MM. Em. FISCHER et MOUNEYRAT ;

M. DARMSTAEDTER, Lutherstrasse, 13, à Heidelberg, présenté par MM. BERTRAND et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le troisième volume des *Leçons de chimie physique* ; de van't Hoff, traduit par M. Corvisy ;

Les Annales scientifiques de l'Université de Jassy ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Le Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure Bertrand fils, de Grasse (n^{os} 1 et 2) ;

Recherches sur le pentachlorophénol et quelques pentachlorophénates, de M. Louis Jambon ;

Le Bulletin de la Chambre de Commerce française de Montréal ;

El buletin científico ;

Primeiros elementos de chimica analytica mineral e organica de Ferreira da Silva ;

Divers opuscles sur la recherche de l'acide salicylique dans les vins, de Ferreira da Silva ;

The proteids of living matter, de M. Lœw ;

A study of the absorption spectra of o.-oxycarbonil and its alkoyl derivatives in relation to tautomerime ;

Sinossi dell urina, dell contenuto gastrica et delle feci, de Dioscoride Vitali et de Fabio Vitali ;

Le Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg (année 1899) ;

Über die synthese von organischen substanzen auf eletrischem wege, de M. Dony-Henault ;

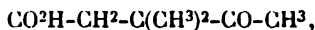
M. LABBÉ (Henry) a déposé un pli cacheté à la date du 21 septembre 1900.

M. CHARABOT fait hommage à la Société de sa thèse de doctorat intitulée : *Genèse des composés terpéniques dans les végétaux*.

M. WYROUBOFF fait hommage à la Société d'un extrait du *Bulletin de la Société française de minéralogie*, intitulé : *Recherches sur quelques oxalates*.

MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE ont étudié deux nouvelles acétones acétyléniques, l'acétylœnanthylidène et le benzoylœnanthylidène. Ils ont hydraté ces deux composés au moyen de l'acide sulfurique ; le premier a fourni une dicétone β nouvelle, l'acétylcaproylméthane ; et le second, une autre dicétone β , le benzoylcaproylméthane. Ces résultats, rapprochés de ceux précédemment obtenus avec l'acétylphénylacétylène, et le benzoylphénylacétylène constituent une nouvelle méthode de synthèse des dicétones β , le point de départ étant les carbures acétyléniques. — Les auteurs, ont, en outre, observé que l'acétylœnanthylidène, chauffé à l'ébullition avec les alcalis en solution, fixe d'abord une molécule d'eau en donnant l'acétylcaproylméthane, dicétone β qui, étant dissymétrique, se dédouble ensuite en deux acétones, la méthylamylcétone et l'acétone ordinaire d'une part, et deux acides, l'acide caproïque et l'acide acétique, d'autre part. De même, le benzoylœnanthylidène se dédouble en méthylamylcétone et acétophénone, d'une part, et acide caproïque et acide benzoïque, de l'autre. Cette décomposition assez inattendue des acétones acétyléniques par les alcalis sera généralisée.

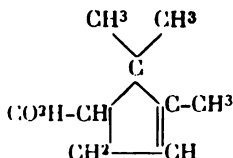
M. BLANC a condensé l'acide $\beta\beta$ -diméthyllévulique



avec l'acide cyanhydrique et obtenu, par saponification ultérieure, un acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$ f. à 164° , monobasique et lactonique. Cet acide est isomère et non identique avec celui que M. Balbiano a obtenu à partir de l'acide camphorique. La réduction de cet acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$ par l'acide iodhydrique dans diverses conditions n'a pu conduire au résultat attendu, c'est-à-dire formation d'acide $\alpha\beta\beta$ -triméthylglutarique.

M. BLANC revient sur la question de l'isomérisie des acides campholytique et isolauronolique qu'il avait déjà été porté à considérer comme les homologues inférieurs des acides α et β -campholéniques. A la demande de M. W. Noyes, il avait entrepris d'étudier l'oxydation de l'acide campholytique et obtenu par simple distillation de cet acide une lactone $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3$ f. à 115° , et par oxydation nitrique, l'acide diméthyltricarballic (CH³)₂.C < $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH} \end{matrix}$.(CO²H).CH³.CO²H f. à $155-156^\circ$ quand a paru un mémoire posthume de Ferd. Tiemann sur le même sujet (*D. Ch. G.*, n° du 29 octobre).

M. Blanc pense, comme M. Tiemann, qu'il faut donc représenter l'acide campholytique par le schéma



Il montre que l'obtention de l'acide isolauronolique à partir de cet acide campholytique ne peut-être expliquée qu'à l'aide d'une transposition moléculaire en tous points semblables à celle qui régit la transformation de l'alcool pinacolique en tétraméthyléthylène symétrique; de même pour la transformation de l'acide α -campholénique en acide β -campholénique, du chlorure de campholyle en campholène etc.

Dès lors, l'acide isolauronolique n'étant qu'un produit de transposition moléculaire de l'acide campholytique, qui lui constitue le produit de dégradation normale de l'acide camphorique, il s'ensuit que le raisonnement employé tant par M. Blanc que par MM. Bouveault et Noyes est illusoire, et que la formule de l'acide camphorique qui en découle doit être rejetée.

M. L.-J. SIMON a obtenu dans l'action de la phénylhydrazine sur le pyruvate d'éthyle deux phénylhydrazones stéréoisomères : l'une fondant à 118-120°, déjà connue; et l'autre fondant à 31-32°, instable sous diverses actions et se transformant en l'autre. L'acide pyruvique semble se comporter de même et former à côté de l'hydrazone déjà connue, se décomposant à 184°, un second corps se décomposant beaucoup plus bas à 140-141°, et qui est vraisemblablement l'isomère de l'autre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 163. — Les gaz combustibles de l'air. Présence de l'hydrogène libre dans l'atmosphère; par M. Armand GAUTIER.

C'est en essayant de déterminer le degré de pollution de l'atmosphère de Paris grâce au fonctionnement de ses foyers industriels et domestiques que j'ai été amené à étudier, comme terme de comparaison, l'air type, l'air pur.

Je trouvais dans celui de Paris des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré, des traces d'oxyde de carbone, de l'hydrogène libre. Quelle est la part de ces divers gaz qu'il faut attribuer aux fumées de nos foyers parisiens où se brûlent chaque année près de 3 millions de tonnes de combustibles divers? Quelle est la part attribuable aux fermentations d'un sol profondément souillé, au fonctionnement de l'homme et des animaux, et la part qui revient à l'air lui-même?

A la suite de la découverte de l'hydrogène par Cavendish, les savants se préoccupèrent bientôt de l'existence possible de ce gaz dans les hautes régions de l'atmosphère. Gay-Lussac, en 1804, voulut examiner expérimentalement cette question. Dans une ascension aérostatique devenue célèbre il recueillit en deux ballons, à 6636 mètres d'altitude, de l'air pur. Il essaya, mais inutilement, d'y déceler l'hydrogène libre. Il ne parvint qu'à démontrer l'identité de composition de cet air avec celui qu'il prit, comme terme de comparaison, dans les rues de Paris (1).

(1) *Journal de Physique*, t. 59, p. 454.

En 1833, Boussingault établissait que l'air contient, dans les lieux marécageux et dans les villes un *principe hydrogéné* (1) qu'en vertu surtout de considérations géologiques il fut porté à considérer comme principalement formé de gaz des marais CH_4 . Mais ce savant ne dosa que l'eau produite par le passage de l'air, séché sur l'asbeste sulfurique, à travers un tube plein de cuivre métallique porté au rouge. Il ne put parvenir à doser simultanément l'acide carbonique qui, à cet état de dilution excessive, traverse en partie la lessive concentrée de potasse (2). La quantité d'hydrogène correspondant à l'eau formée oscillait, à Paris, entre 13 et 3 cent. cubes par 100 litres d'air, quantité répondant théoriquement, en moyenne, à 8 cent. cubes de formène.

En 1884, MM. Müntz et Aubin essayèrent de résoudre le même problème, mais ils ne dosèrent, contrairement à ce qu'avait fait Boussingault, que l'acide carbonique formé par le passage de l'air sec et décarboniqué sur l'oxyde de cuivre au rouge (3). Mais, ainsi que l'avait déjà remarqué Boussingault, la potasse n'absorbe que très imparfaitement l'acide carbonique dilué en 5000 à 6000 volumes d'air. Aussi, les nombres donnés par MM. Müntz et Aubin sont-ils très inférieurs à ceux de Boussingault, qui sont eux-mêmes beaucoup trop faibles, comme on le verra.

Tous ces résultats sont donc incertains, erronés ou très incomplets, l'un ou l'autre des éléments combustibles n'ayant pas été dosés.

J'ai montré depuis que l'acide carbonique dilué de 5000 à 10000 volumes d'air est entièrement absorbé par l'hydrate de baryum (4).

J'ai établi aussi, par expérience directe, que l'hydrogène ou les hydrocarbures, en particulier le gaz des marais, lorsqu'ils sont dilués de 5000 à 20000 volumes d'air sont très difficilement brûlés en totalité par l'oxyde de cuivre (5). L'hydrogène dilué de 10000 à 20000 volumes d'air décarburé, en passant sur une colonne de 30 centimètres d'oxyde de cuivre au rouge n'est brûlé que pour les 70 centièmes; mais une seconde colonne placée à la suite, de 40 centimètres d'oxyde, brûle *en totalité* ce qui reste. Le gaz des marais, le plus difficile à brûler des hydrocarbures gazeux, s'oxyde toujours très incomplètement quand il est dilué de 4000 à 15000 fois

(1) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. 57, p. 171.

(2) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1387.

(3) *Comptes rendus*, t. 99, p. 871.

(4) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1387.

(5) *Comptes rendus*, t. 130, p. 1353.

son volume d'air décarburé, même lorsqu'on le fait passer sur une colonne d'oxyde de cuivre de 1^m,60 de long. Mais le rapport en poids $\frac{C}{H}$ du carbone à l'hydrogène ainsi comburés, rapport qui

devrait être théoriquement égal à 3 est toujours égal à 2,45, l'hydrogène brûlant plus vite et plus complètement que le carbone (1).

Enfin j'ai montré que lorsqu'on fait passer de l'air ordinaire avec l'hydrogène et les hydrocarbures qu'il peut contenir d'une part sur une colonne d'oxyde de cuivre incandescente de 30 centimètres de long, de l'autre, sur une colonne du même oxyde, de longueur à peu près indéfinie, il faut, pour passer des résultats donnés par le premier tube à ceux que donne le second, multiplier le poids d'eau formée par 2,1 et le poids d'acide carbonique par 1,8.

La méthode ainsi étudiée dans tous ses détails, pour lesquels je renvoie aux mémoires que j'ai successivement publiés, je vais indiquer maintenant comment je l'appliquais. Je prendrai comme exemple l'air de Paris.

Il était aspiré directement dans la rue, jour et nuit (voir *figure*), à travers un gros tube de verre A, protégé à l'extérieur par un léger auvent, et garni de laine de verre sur 15 centimètres de long; il arrivait de là directement au laboratoire par une canalisation de verre, à un absorbeur spécial à serpentin B imaginé pour ces recherches. Il fallait éviter en effet, les grands volumes de liquides laveurs capables de modifier, ne fût-ce que par simple dissolution, la composition des gaz circulants. Mon absorbeur (2) ne contient que 8 à 10 cent. cubes de lessive de potasse concentrée. L'air y subit un lavage parfait qui le débarrasse de la majeure partie de son acide carbonique. Un tube en U à hydrate de baryum mouillé d'eau l'en prive ensuite *complètement*. L'air est alors séché successivement sur la chaux sodée D, puis sur l'anhydride phosphorique E et F préparé dans des conditions spéciales (3). Il pénètre enfin (4) dans un tube de porcelaine MM vernissé sur ses deux faces, plein d'oxyde de cuivre en paillettes (5)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 635.

(2) Voir sa description *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 141.

(3) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1393.

(4) Toute la partie de l'appareil indiquée dans la figure par les lettres GHIK est relative au dosage de l'oxyde de carbone; elle doit être supprimée quand on ne se propose pas de doser les traces de ce gaz.

(5) L'oxyde de cuivre en paillettes employé ne doit pas servir indéfiniment. et après 700 à 800 heures de chauffe il doit être renouvelé, parce qu'il brûle alors très mal les hydrocarbures.

et porté sur une longueur de 30 centimètres à la température du rouge cerise sombre (650° à 700°) que maintient constante un four tubulaire spécial que j'ai décrit ailleurs (1). Des ajutages en platine, soudés directement au tube de porcelaine, permettent d'éviter tout bouchage organique et toute humidité pouvant venir des bouchons.

L'air après avoir circulé sur l'oxyde de cuivre au rouge (2 à 4 litres à l'heure) passe dans un tube N à anhydride phosphorique qui recueille l'eau formée, puis dans un système compliqué de tubes absorbants à potasse et baryte O et P agencés pour arrêter tout l'acide carbonique sans pertes ni reflux extérieur d'humidité (2). Il arrive enfin à la trompe aspirante T contenue elle-même dans un cylindre métallique clos (3) où il se sépare par décantation de l'eau qui s'écoule au dehors, tandis que l'air est renvoyé à un compteur exact et sensible V.

Toutes les pièces de cet appareil étaient réunies au contact par des tubes en caoutchouc spécial (4) appliqués par des colliers en cuivre rouge serrant à vis. On s'était assuré d'avance, grâce à une circulation de plus de 400 litres d'air, que ce caoutchouc n'était perméable ni à l'humidité, ni à l'acide carbonique, ni à l'hydrogène dilué, et que l'oxygène de l'air ne l'attaquait pas en donnant même une trace d'acide carbonique. Aucune série d'expériences n'était commencée sans qu'on eût atteint à moins de 1 décimilligramme près l'invariabilité de poids des tubes à P_2O_5 après une circulation sur l'oxyde porté au rouge, durant 24 heures au moins, d'oxygène pur et sec.

Toutes les pesées des tubes étaient exécutées en plaçant dans l'autre plateau de la balance des tares de même nature et de même volume que les tubes eux-mêmes, tares destinées à corriger les légères erreurs qu'entraînent, d'une pesée à l'autre, les variations de pression barométrique, d'état hygrométrique, etc. Les deux côtés de la balance doivent être munis de thermomètres et avoir la même température.

Telle est la méthode; après l'avoir soigneusement étudiée dans toutes ses parties et avoir déterminé les corrections qu'elle comporte, j'ai soumis successivement à l'examen l'air de Paris, celui

(1) *Comptes rendus*, t. 130, p. 628.

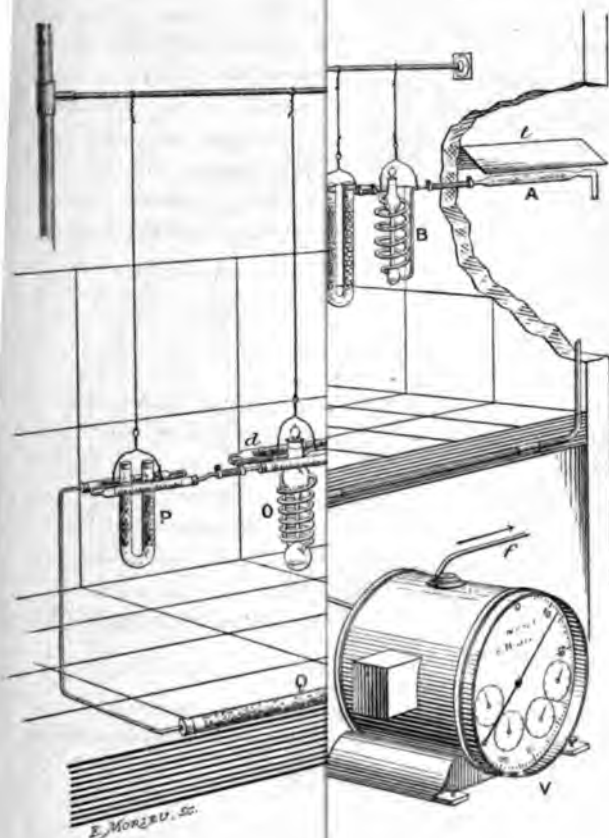
(2) Ces tubes ont pu voyager, être portés à 2400 mètres d'altitude et revenir à Paris sans que le poids des tubes témoins qui les accompagnait ait varié de 1 décimilligramme.

(3) Une petite erreur de dessin a placé à la droite, au lieu de la gauche, le petit tube par où le gaz pénètre dans l'ampoule de la trompe.

(4) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1390 (Note).

TABLEAU I. — Combustion de l'air de Paris passant au rouge sur une colonne de CuO de 30 centimètres de long.

DATES.	ÉTAT DE TEMPS.	PRESSION barométrique.	VITESSE du courant d'air dans les appareils.	VOLUME de l'air circulant calculé sec à 0° et 760mm.	H ₂ O recueillie.	CO ₂ obtenu.	H pour 100 litres d'air à 0° et 760mm.	C pour 100 litres d'air à 0° et 760mm.	RAPPORT en poids C H du carbone à l'hydrogène combustibles
13 et 15 juillet 1898.	Pluie, temps couvert, beau, vent N.-O.	757,8; 765,8	lit 4,2	lit 93,82	mgr 28,1	mgr 37,7	mgr 3,33	mgr 10,96	3,1
16 au 18 —	Pluie, beau, vent N.-E.	763,2; 765,7	2,2	93,18	27,7	38,3	3,31	11,30	3,3
18 20 —	Orageux, beau, vent N.-O.	769,8; 761,5	2,3	93,32	17,0	23,7	2,02	6,30	3,4
21 24 —	Orageux, pluie, vent N.-O.	758,0; 762,0	2,8	116,48	26,9	48,1	2,56	11,30	4,4
14 16 novembre	Convert, pluie, brouillard, vent O. faible.	768,0; 768,0	3,6	124,02	12,0	16,8	1,07	3,66	3,4
16 18 —	Temps couvert, beau, vent O. faible.	768,0; 765,8	3,8	188,90	21,5	27,8	1,30	4,02	3,1
17 18 décembre.	Convert, pluie fine.	770,3; 768,8	3,08	77,60	11,1	12,7	1,58	4,46	2,9
26 28 —	Beau, pluie.	758,6; 755,6	2,25	88,54	15,4	21,2	1,91	6,45	3,3
21 23 janvier 1899.	Beau soleil.	753,1; 759,3	3,2	128,53	25,2	31,6	2,18	6,71	3,1
23 24 —	Beau soleil, pluie.	769,3; 768,8	1,0	96,64	11,2	21,8	1,28	6,16	4,8
26 27 —	Temps couvert.	769,6; 768,0	3,2	92,85	11,6	18,3	1,30	5,37	4,1
28 30 —	Temps couvert, neige.	763,3; 756,5	2,15	88,13	15,4	21,3	1,91	6,20	3,3
30 31 —	Temps couvert, neige.	756,5; 749,3	3,1	87,70	11,0	16,7	1,40	5,21	3,8
31 1 ^{er} février.	Temps couvert.	749,3; 747,4	4,1	95,32	9,6	15,1	1,12	4,30	3,8
3 et 4 —	Pluie.	" "	4,2	130,5	22,7	38,2	1,80	6,80	3,8
6 au 8 —	Pluie.	751,9; 754,3	2,5	103,2	28,0	43,0	3,01	11,45	3,8
11 13 —	Très beau, chaud.	751,0; 750,0	2,12	100,0	18,2	25,3	2,02	6,90	3,4
15 17 —	Beau.	758,0; 760,0	3,1	123,0	11,2	23,3	0,95	4,79	5,0
21 22 —	Très beau.	763,8; 766,0	2,40	100,0	15,1	20,5	1,71	5,00	3,3
22 23 —	Très beau.	765,0; 765,0	3,33	100,0	18,5	28,0	2,06	7,61	3,7
28 30 —	Très beau.	776,2; 773,3	3,7	100,0	11,3	24,1	1,26	6,30	5,2



le la campagne, des montagnes et de la mer. J'exposerai d'abord les résultats expérimentaux pour les commenter ensuite.

Air des villes.

J'ai fait, durant des mois, circuler dans mes appareils l'air de Paris dont l'étude avait été au début seule visée dans ce travail. Il était pris boulevard Saint-Germain (Ecole de médecine) à 3 mètres au-dessus du sol. Les résultats de sa combustion ont varié d'un jour à l'autre, mais ces variations n'ont paru tenir ni aux saisons, ni à l'état du temps, ni à la pression barométrique. Je les résume dans le tableau précédent :

Des nombres du tableau précédent on tire :

Moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760^{mm} :

$$H = 1^{\text{mgr}}, 96; \quad C = 6^{\text{mgr}}, 80.$$

$$\text{Rapport : } \frac{C}{H} = 3,49.$$

Tels sont les résultats obtenus quand on opère avec un seul tube de 30 centimètres de CuO porté au rouge cerise. Mais, si l'on ajoute à la suite un deuxième tube de 40 centimètres du même oxyde, puis encore un troisième de 80 centimètres, on constate que le troisième tube ne brûle plus rien ou presque rien, tandis que le second permet de recueillir de nouvelles quantités d'eau et d'acide carbonique qui sont loin d'être négligeables. C'est ce que montrent les nombres du tableau suivant :

TABLEAU II. — Combustion de l'air en trois tubes successifs
chacun de 0^m,30, 0^m,40 et 0^m,80.

Vitesse horaire : 2^{ht},5 à 3^{ht},7. — Beau temps, sauf pluie le 3 février.)

DATES.	Volume d'air passé à 0° et 760 ^{mm} .	HYDROGÈNE CALCULÉ d'après l'eau recueillie.					CARBONE CALCULÉ d'après CO ² recueilli.				
		Premier tube de 0 ^m ,30.	Deuxième tube de 0 ^m ,40.	Troisième tube de 0 ^m ,80.	H total avec les 3 tubes.		Premier tube de 0 ^m ,30.	Deuxième tube de 0 ^m ,40.	Troisième tube de 0 ^m ,80.	C total avec les 3 tubes.	
	lit	mgr	mgr	mgr	mgr		mgr	mgr	mgr	mgr	
3 février 1899.....	103	3,1	1,6	0,10	4,8		11,8	4,1	0,2	16,1	
13 —	100	2,0	3,9	0,12	6,1		6,9	8,7	0,2	15,8	
15 —	133	1,24	2,06	0,11	3,44		6,3	5,2	0,3	11,8	
20 —	10 ⁽¹⁾	2,05	1,96	0,15	4,16		7,64	5,0	0,0	12,7	
21 —	100	1,71	1,2	0,10	3,0		5,6	3,35	0,3	9,25	
28 —	100	1,26	2,6	0,10	4,0		6,3	6,6	0,0	12,9	
Moyennes.....	"	1,9	"	"	4,2		7,4	"	"	13,2	

Des nombres de ce tableau, on tire :

Moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760^{mm} :

$$H = 3^{\text{mgr}}, 96;$$

$$C = 12^{\text{mgr}}, 45.$$

$$\text{Rapport du carbone à l'hydrogène combustibles : } \frac{C}{H} = \frac{12,45}{3,96} = 3,1.$$

On voit, ainsi que nous le disions plus haut que, pour passer des nombres obtenus avec un seul tube de 30 centimètres de long à ceux obtenus avec une colonne à peu près indéfinie d'oxyde, il faut multiplier l'hydrogène du premier tube par 2,2 et le carbone par 1,8.

Si l'on fait cette opération, on trouve pour le rapport pondéral moyen du carbone à l'hydrogène combustibles basé sur l'ensemble des nombres relatés au Tableau I :

$$\frac{C}{H} = \frac{6,80 \times 1,8}{1,96 \times 2,2} = 2,95,$$

résultat très rapproché du rapport 3,1, obtenu directement en calculant les six expériences du Tableau II relatives à la combustion de l'air de Paris en trois tubes successifs.

Le rapport $\frac{C}{H}$, pris par l'une ou l'autre méthode, oscille donc presque également autour du rapport théorique $\frac{C}{H} = 3$ qui caractérise le gaz des marais : $\frac{C}{H} = \frac{12}{4} = 3$.

Il semblerait résulter de ces constatations, qu'on puisse conclure qu'à Paris la combustion des gaz oxydables qu'on trouve dans l'air conduit à la composition du formène CH_4 . Il n'en est cependant pas tout à fait ainsi et le résultat obtenu, s'il s'adapte à la théorie, ne satisfait cependant pas l'expérience. Celle-ci m'a montré, en effet, que si l'on brûle sur l'oxyde de cuivre des mélanges titrés d'avance d'air et de méthane pur dans l'état de dilution où ce dernier gaz paraît exister dans l'air d'après les nombres

ci-dessus, le rapport expérimental obtenu est toujours $\frac{C}{H} = 2,45$ et non 3. Ce rapport expérimental 2,45 reste le même, dans des limites de dilution du gaz CH_4 allant du 4000° au 16000°.

L'accord de nos dosages de carbone et d'hydrogène formant les principes combustibles de l'air des villes avec la composition du gaz des marais est donc en partie apparent. Mais de cette série

de longues recherches, nous pouvons toutefois conclure que l'hypothèse de l'existence, non exclusive, il est vrai, du gaz des marais dans l'atmosphère des villes populeuses paraît résulter des nombres que nous avons obtenus. On sait du reste que ce gaz est un produit reconnu des fermentations vaseuses du sol, et nous pensons même qu'il s'exhale lentement des couches terreuses profondes.

Remarquons maintenant que, dans nos expériences sur l'air de Paris, le rapport $\frac{C}{H}$ monte et descend sensiblement autour de la moyenne 3 (voir *Tableau I, dernière colonne*). Il faut donc, lorsque ce rapport monte, que le gaz des marais soit associé dans l'air à d'autres hydrocarbures plus riches que lui en carbone; lorsqu'il descend, le formène CH_4 ne peut qu'être accompagné d'hydrogène libre, ce gaz CH_4 étant le plus hydrogéné des hydrocarbures. C'est cette remarque qui, au cours de mes expériences sur l'air de Paris, me fit penser à l'existence de l'hydrogène libre dans l'air de la Ville et peut-être dans l'air lui-même. Mes observations faites sur l'air de plus en plus pur vont confirmer cette hypothèse.

Air des bois.

Pour résoudre la question de l'existence ou de l'absence de l'hydrogène libre dans l'atmosphère, il fallait examiner l'air à l'abri des souillures des villes. S'il contient normalement du gaz des marais, à la campagne, le rapport $\frac{C}{H}$ du carbone à l'hydrogène combustible devra se rapprocher du rapport expérimental 2,45 que donne la combustion de ce gaz fortement dilué d'air; et si le méthane n'y était pas seul, mais bien mélangé d'hydrogène libre, ce rapport $\frac{C}{H}$ devrait tomber au-dessous de 2,45.

Pour examiner ce point, j'ai choisi d'abord l'air des bois. Mes appareils furent transportés à 70 kilomètres de Paris, au milieu des chênes, pins et bouleaux de Lainville (Seine-et-Oise), à 187 mètres d'altitude. On les installa dans une maisonnette abandonnée. L'air puisé à 2 mètres du sol et à 20 mètres de la maison y était conduit par un tube d'étain. Je veillai à ce qu'aucun foyer de fumée ne se produisit aux environs. Les expériences furent faites comme à Paris, à cette différence près que le tube à oxyde de cuivre était chauffé par une série de becs Primus. Elles durèrent chacune 24 heures. Voici les résultats :

TABLEAU III. — *Quantités de carbone et d'hydrogène combustibles contenues dans l'air des bois.*

DATES.	ÉTAT DU TEMPS.	Volume de l'air circulant calculé sec à 0° et 760 ^{mm} .	H ₂ O formée.	CO ₂ formé.	H pour 100 litres d'air à 0° et 760 ^{mm} .	C pour 100 litres d'air à 0° et 760 ^{mm} .	C en poids. H
27 et 28 juillet 1895..	Temps couvert, orageux, vent N.-O.....	lit 41,3	mgr 7,2	mgr 5,1	mgr 1,8	mgr 3,16	1,79
28 29 — ..	Temps couvert, pluie légère, vent O. puis N..	107,7	15,9	13,1	1,63	3,34	2,07
29 30 — ..	Temps couvert, pluie la nuit, vent N.-NO. puis N.....	128,31	13,9	17,1	1,20	3,70	3,10

On tire des nombres de ce Tableau III :

Moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760^{mm} :

$$H = 1^{\text{mgr}}, 54;$$

$$C = 3^{\text{mgr}}, 4.$$

$$\text{Rapport du carbone à l'hydrogène combustibles : } \frac{C}{H} = \frac{3,4}{1,54} = 2,2.$$

Le rapport $\frac{C}{H}$ qui, dans ces conditions (CuO = 30 centimètres), est de 3,5 pour l'air de Paris, tombe donc à 2,2 dans l'air des bois; il devient 1,8 si l'on calcule la combustion de cet air pour une colonne d'oxyde de cuivre indéfinie.

Il existe donc des hydrocarbures dans l'air des bois, moitié moins environ que dans celui de Paris, mais ces hydrocarbures sont notoirement mélangés d'hydrogène, car le rapport $\frac{C}{H}$ du carbone à l'hydrogène combustibles tombe dans cet air à 1,8, rapport très inférieur à 2,45 que donne l'expérience directe quand on brûle le formène sur une colonne de 1^m,50 d'oxyde de cuivre au rouge après l'avoir dilué, au dix-millième avec de l'air décarburé.

Air des hautes montagnes.

Les principes combustibles de l'air des villes et des bois disparaissent-ils ensemble ou séparément dans un air plus pur encore? L'air des bois n'est certainement pas exempt de vapeurs combustibles d'origine étrangère : Boussingault a signalé autrefois des traces de méthane dans les produits de la respiration des feuilles; M. Maquenne y a rencontré un peu d'alcool méthylique, Polacci a

cru y trouver de l'hydrogène en faible proportion, ce que mes expériences ne confirment d'ailleurs pas. Le sol des bois lui-même peut influer par ses émanations ou fermentations sur l'air recueilli près de sa surface. J'ai donc essayé de me mettre à l'abri de toutes ces influences en transportant mes appareils sur le sommet de montagnes autant que possible dénuées de toute végétation.

J'ai choisi le mont Canigou dans les Pyrénées. Sa masse, détachée de la chaîne s'élève à 2785 mètres. Ses vallées ont été en grande partie déboisées par l'industrie minière. Au-dessus de 2000 mètres on ne trouve plus que quelques plantes herbacées.

Je me suis établi le 6 août 1898, par très beau temps, au pied de la cheminée du pic, à 2400 mètres d'altitude sur une esplanade entièrement rocheuse, battue des vents, dite *Haut du Pla de Cadi*, dans une mauve cabane de pierre, autrefois construite pour les officiers de l'état-major espagnol.

La prise d'air se fit au milieu d'un grand névé à 2 mètres au-dessus du sol, à 30 mètres de la cabane. L'air filtré sur lame de verre était conduit aux appareils par le tube d'étain employé à Lainville. Le vent presque toujours O. et S.-O. nous apportait l'air qui avait passé sur les arêtes rocheuses de la chaîne. J'avais fait éloigner de plusieurs kilomètres les hommes et les animaux.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus dans les trois expériences faites sur le Canigou et veillées jour et nuit :

TABLEAU IV. — Quantités d'hydrogène et de carbone combustibles contenues dans l'air de la haute montagne.

DATES.	ÉTAT DU TEMPS.	Volume de l'air circulant calculé sec à 0° et 760mm	H ₂ O formée.	CO ₂ formé.	H pour 100 litres d'air à 0° et 760mm	C pour 100 litres d'air à 0° et 760mm.	C H en poids.
6 au 7 août 1898.	Très beau temps, vent faible S.-SO. $t = 11^{\circ}, 7, 8^{\circ}, 5, 10^{\circ}, 8,$ $H = 578\text{mm}$ et 573mm .	lit 89,3	mgr 15,9	mgr 2,0	mgr 1,98	mgr 0,61	0,31
7 au 8 —	Beau temps, vent O.-NO. $t = 17^{\circ}, 6$ à $12^{\circ}, 7,$ $H = 583\text{mm}$ et 581mm .	82,8	15,7	2,6	2,10	0,83	0,40
8 au 9 —	Beau temps le matin, puis pluie froide, brouillard, vent O.- SO. et SO. $t = 17^{\circ}, 5$ et $0^{\circ},$ $H = 579\text{mm}$ et 584mm .	73,9	12,2	1,40	1,83	0,53	0,30

Des nombres de ce Tableau IV, on tire :

Moyenne pour 100 litres d'air de la montagne calculé sec à 0° et 760^{mm} :

$$H = 1^{\text{m}^{\text{sr}}}, 97 ; \quad C = 0^{\text{m}^{\text{sr}}}, 66.$$

$$\text{Rapport : } \frac{C}{H} = \frac{0,66}{1,97} = 0,35.$$

Ainsi, à mesure qu'on s'éloigne des émanations telluriques et végétales, les hydrocarbures de l'air tendent à disparaître sans que l'hydrogène diminue, du moins en passant du bois à la montagne.

Si, étant donnée l'hypothèse très plausible que la majeure partie du carbone combustible de l'air y existe en grande partie sous forme de méthane, on calcule le volume de ce gaz existant en chaque cas, on trouve pour 100 litres d'air :

Air de Paris.....	22,6 ^{cc}
Air des bois.....	11,3
Air des hautes montagnes.....	2,19

Dans 2^{cc}, 19 de gaz des marais il y a 0^{m^{sr}}, 394 d'hydrogène ; et comme ce gaz est le plus riche des hydrocarbures en hydrogène, il s'ensuit que dans l'air des hautes régions montagneuses, il existe, en 100 litres, 0^{m^{sr}}, 394 d'hydrogène au maximum, faisant partie des hydrocarbures. Or, nous y en avons trouvé 1^{m^{sr}}, 97. La différence, soit 1^{m^{sr}}, 546, ne peut donc être que de l'hydrogène libre. Elle répond à 17^{cc}, 3 (1).

Air de la mer.

Il résulte de ces faits que l'air des hautes régions, recueilli dans les contrées rocheuses, le plus possible dénuées de végétaux et d'humus, contient bien près de 2 dix-millièmes de son volume d'hydrogène libre, mélangé à de faibles proportions d'hydrocarbures. Mais même dans ces régions arides, l'air a pu recevoir quelques émanations du sol ou des vallées sous-jacentes ; il y pousse encore quelques maigres herbages pouvant donner des émanations organiques. Il fallait donc pour établir sans conteste que les hydrocarbures qu'on y rencontre sont des principes accessoires issus du sol ou des végétaux, et que l'hydrogène qui y persiste fait bien partie de la constitution de l'atmosphère, examiner l'air recueilli dans des conditions où le sol et les plantes n'intervinssent plus.

(1) On remarquera que ce chiffre de 17^{cc}, 3 répond à un *minimum*, puisque nous avons calculé comme combiné au carbone le *maximum* d'hydrogène, et que nous opérons avec un tube à oxyde de cuivre de 30 centimètres de long.

L'air de la mer m'a paru remplir ces conditions. J'ai choisi pour ces expériences nouvelles le moment de l'équinoxe d'automne, époque où les vents qui arrivent de la mer sur nos côtes de l'Ouest, et qui soufflent souvent en tourbillons venus des couches supérieures de l'atmosphère, ont eu le temps, sur toute la largeur de l'Atlantique, de se brasser en un mélange où domine l'air pur.

Grâce à l'extrême obligeance de M. le Directeur des Phares de France, que je remercie, j'ai pu installer mes appareils au phare des Roches-Douvres. Il s'élève en pleine mer sur un écueil, à 40 kilomètres de la côte bretonne. J'y arrivai le 22 octobre 1898 par un fort vent N.-O. qui avait soufflé en tempête les jours précédents, et qui s'est heureusement maintenu, assez fort, et venant du large, durant tout le temps de mes expériences.

L'air fut aspiré à 13 mètres au-dessus de la haute mer. Il était conduit à l'intérieur du phare par la canalisation d'étain qui m'avait servi à Lainville et au Canigou.

Voici le détail des trois expériences, ayant duré chacune 24 heures que j'ai pu réaliser dans de très bonnes conditions :

TABLEAU V. — *Quantités d'hydrogène et de carbone combustibles contenues dans l'air de la mer.*

DATES.	ÉTAT DU TEMPS.	Volume de l'air circulant calculé sec à 0° et 760 ^{mm} .	H ² O formée.	CO ² formé.	H pour 100 litres d'air à 0° et 760 ^{mm} .	C pour 100 litres d'air à 0° et 760 ^{mm} .
23 et 24 octobre 1898.	Beau temps, vent N.-O. $t = 15^{\circ},5$ et 15° . $H = 767^{\text{mm}}$ à $767^{\text{mm}},5$.	lit 103,48	mgr 11,0	mgr 0,1	mgr 1,22	mgr 0,03
24 25 — ..	Beau temps, vent N.-O. $t = 15^{\circ}$ et 17° . $H = 767^{\text{mm}},5$ à $768^{\text{mm}},4$.	123,34	8,6	0,00	0,96	0,00
25 26 — ..	Temps assez beau, très légère pluie durant 3 h., vent S.-O. et N.-O. $t = 15^{\circ}$. $H = 767^{\text{mm}}$ à $767^{\text{mm}},2$.	113,9	13,1	0,1	1,43	0,03

Les nombres de ce tableau nous donnent :

Moyenne pour 100 litres d'air de la mer calculé sec à 0° et 760^{mm} :

$H = 1^{\text{mgr}},21$;

$C = 0^{\text{mgr}},0$.

Cette dernière série d'expériences confirme donc pleinement nos prévisions : à mesure qu'on s'éloigne des émanations telluriques

ou végétales, les hydrocarbures de l'air disparaissent tandis que l'hydrogène persiste au contraire.

Pour les différents airs examinés, mes dosages de carbone combustible ont donné par 100 litres d'air :

Air des villes populeuses.....	6,80 ^{mgr}
Air des bois.....	3,40
Air des hautes montagnes.....	0,66
Air de la mer.....	traces

Ainsi, dans l'air de la mer, à l'équinoxe, alors que les vents qui soufflent de l'Océan arrivent brassés et mélangés à ceux des hautes régions de l'atmosphère, c'est à peine si l'on trouve, à côté de l'hydrogène, des traces indosables d'hydrocarbures. Ces traces peuvent, du reste, y exister normalement (et c'est notre opinion), ou provenir en partie du mélange de l'air pur avec celui qui a trainé à la surface des continents.

Ce chiffre de 1^{mgr},21 d'hydrogène libre en 100 litres d'air répond à 13^{cc},6. Mais, j'ai dit qu'à cet état de dilution un tube à oxyde de cuivre porté au rouge sur 30 centimètres de long, tel que celui que nous avons employé aux Roches Douvres, ne brûle que les $\frac{7}{10}$ de l'hydrogène total. Le résultat ci-dessus doit donc être multiplié par $\frac{10}{7}$ pour répondre à la totalité de l'hydrogène combustible ce qui,

nous conduit définitivement à 13^{cc},6 $\times \frac{10}{7} = 19^{\text{cc}},45$. Cent litres d'air calculé sec à 0° et 760 mm. contiennent donc 19^{cc},5 d'hydrogène libre. Je rappelle que nous en avons trouvé de 17 à 24 cent. cubes, moyenne 20^{cc},5 dans l'air de la haute montagne.

L'air qui souffle depuis plusieurs jours du plein Océan, celui des hautes régions de l'atmosphère, *l'air le plus pur, contient donc environ 2 dix-millièmes de son volume d'hydrogène libre*, soit à peu près les deux tiers du volume de l'acide carbonique aérien correspondant.

A cet hydrogène constitutif viennent localement s'ajouter, grâce aux exhalaisons et fermentations du sol, au fonctionnement des plantes et des animaux, ou bien apportées par les industries humaines, une certaine proportion d'hydrocarbures et de gaz divers. Mais ceux-ci constituent des parties accessoires, des impuretés de l'air; ils diminuent très notablement dans celui des sommets montagneux, et disparaissent presque entièrement de l'air pur venu des hautes régions de l'atmosphère.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1900.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. SILZ (Eugène, secrétaire de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta.

Sont nommés membres non résidents :

M. DE LÉVIGNAN, docteur ès sciences, boulevard de la Sauvenière, à Liège (Belgique) ;

M. TABART (Emmanuel), pharmacien de 1^{re} classe, 47, rue du Loing, à Montargis (Loiret) ;

M. HARRIES, professeur à l'Université de Berlin, 4, Hessische strasse, à Berlin ;

M. DARMSTAEDTER, Luther strasse, 43, à Heidelberg.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. UMBROVE, rue Duperré, 18, à Paris, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. SÉQUARD, 120, rue Michel-Ange, présenté par MM. HÉBERT et CHENAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MOULINIER, aide-pharmacien, pharmacie Paire, Cherchell (Algérie) présenté par MM. HALLER et BÉHAL.

M. KRAUS (Alfred), docteur ès sciences, 10, rue Marbeuf, à Paris, présenté par MM. ALLAIN LE CANU et BERTRAND ;

M. le Dr ERNST BEUTEL, assistant am chem. Institut d. k. k. techn. Hochschule, à Graz, présenté par MM. ALLAIN LE CANU et BERTRAND.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Dictionnaire de chimie industrielle*, de MM. Villon et Guichard (fascicules 26 et 27);

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Les *Actes de la société scientifique du Chili*;

L'*Etude chimique du glycogène chez les champignons et les levures*, de M. Clautriau;

Esquisse biographique de Georges Clautriau, par M. L. Errera;

Nature et signification des alcaloïdes végétaux, de M. G. Clautriau;

La digestion dans les urnes de nepenthes, par M. G. Clautriau;

La *Revue médicopharmaceutique*, de Pierre Apéry.

La Société de physique fait hommage à la Société du deuxième volume du *Recueil de données numériques*, rédigé par M. H. Dufet.

M. DELÉPINE expose les recherches qu'il a entreprises sur la formation et la décomposition des acétals. Il a surtout étudié le méthylal; il passe en revue les conditions de concentration, de température et d'acidité qui modifient l'équilibre; la réaction de formation étant limitée par l'action inverse de l'eau engendrée. La marche de la décomposition avec le temps peut s'exprimer simplement par les formules connues.

M. WYROUBOFF entretient la Société des expériences qu'il a faites sur les solutions et en donne une théorie.

M. LEIDÉ expose une méthode de séparation des métaux rares qui accompagnent le platine. Cette méthode est principalement applicable aux résidus de platine. Voici en quoi elle consiste essentiellement :

1° On transforme les métaux en chlorures doubles solubles par l'action du chlore et du chlorure de sodium au rouge naissant. Les chlorures sont dissous et transformés en azotites par l'azotite de sodium; de cette solution on précipite les métaux étrangers par le carbonate de sodium, les azotites doubles des métaux du platine restant dissous;

2° La solution alcalinisée est soumise à un courant de chlore : il distille de l'acide osmique et de l'acide perruthénique, dont on sépare l'osmium et le ruthénium par le procédé de Deville et Debray;

3° Dans la solution restante on transforme à nouveau les chlorures

en azotites et on précipite par le sel ammoniac l'iridium et le rhodium sous forme d'azotites insolubles; ceux-ci sont détruits par l'eau régale et les deux métaux séparés en utilisant les propriétés de leurs chlorures.

3° Enfin dans les eaux mères restent le platine et le palladium; on transforme le chlorure palladique en chlorure palladeux par un courant de bioxyde d'azote. On précipite le platine par le sel ammoniac sous forme de chloroplatinate d'ammoniaque, et le palladium par le cyanure mercurique sous forme de cyanure palladeux.

M. Leidié expose ensuite comment on peut, étant donnée la combinaison sous laquelle a été isolé chacun de ces métaux, préparer le métal pur qu'elle renferme.

M. P. FREUNDLER a étudié l'action des chlorures d'acides sur le couple zinc-cuivre, préparé en réduisant par l'hydrogène un mélange de zinc et d'oxyde de cuivre. Cette action donne naissance à une certaine quantité de l'aldéhyde qui correspond au chlorure. (aldéhyde et paraldéhyde dans le cas du chlorure d'acétyle, aldéhyde butyrique dans le cas du chlorure de butyryle). Les autres produits de la réaction dépendent essentiellement de la façon dont on opère.

Si l'on effectue la réaction à sec ou en présence de ligroïne, l'aldéhyde est le seul produit défini; la réaction est dans ce cas très violente, et le rendement mauvais. Si l'on opère en présence d'éther anhydre, la réduction du chlorure $R.COCl$ en aldéhyde $R.CHO$ est accompagnée ou suivie de la formation d'éther sel $RCO^+C^2H_5$, le groupement C^2H_5 provenant de la décomposition de l'éther employé comme dissolvant. Dans ces conditions la réaction s'effectue régulièrement et tranquillement, et la totalité du chlorure est transformée en aldéhyde ou en éther sel. Il n'y a pas formation de résines.

Le chlorure de zinc formé reste totalement dissous dans l'éther. Les résultats sont encore plus nets avec le chlorure de butyryle qu'avec celui d'acétyle.

La netteté de la réaction semble indiquer que l'hydrogène nécessaire à la formation de l'aldéhyde ne provient pas de la décomposition partielle du chlorure d'acide, mais qu'il se trouve dans le couple lui-même à l'état d'hydrogène occlus ou à l'état de combinaison.

L'auteur se réserve d'établir l'exactitude de cette hypothèse et d'appliquer l'action du couple zinc-cuivre sur les chlorures et les

anhydrides d'acides à la préparation d'aldéhydes difficilement accessibles par les procédés actuellement connus.

M. V. THOMAS a entrepris l'étude des chlorobromures de thallium obtenus par bromuration du chlorure thalleux, dont il avait déjà signalé l'existence dans une note parue aux *Comptes rendus* du 14 mai 1900. En traitant du chlorure thalleux en suspension dans l'eau, par un excès de brome on obtient une solution renfermant ThClBr^2 . Celle-ci est fort instable, et abandonne bientôt des vapeurs colorées en donnant $\text{Th}^3\text{Cl}^2\text{Br}^4$. Au moment où la décomposition s'effectue, il semble que la solution correspond sensiblement à la composition $2\text{ThCl}^2\text{Br}, 15\text{H}^2\text{O}$. En l'évaporant sur l'acide sulfurique en présence d'un excès de brome, on obtient des aiguilles jaunes, vraisemblablement $\text{ThClBr}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

En traitant le chlorure thalleux (1 mol.) par 1/2 de brome, on obtient de petites lamelles hexagonales mélangées parfois de petites aiguilles. Leur couleur est jaune ou orangé à froid, rouge à chaud. Elles appartiennent au type Th^3X^3 ; l'analyse de plusieurs préparations a donné la formule $\text{Th}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$, mais l'existence chimique d'un tel composé ne saurait être établie que par des recherches nouvelles que l'auteur poursuit en ce moment.

Les composés du type Th^3X^3 prennent aussi naissance par décomposition au contact de l'eau ou sous l'action de la chaleur sur les composés ThX^3 . Tous ces produits sont à l'étude et l'auteur, malgré les travaux de M. Meyer et de M. Cushman, continue activement ses travaux sur ce sujet pour lequel sa priorité est établie par la note qu'il a publiée à l'Académie (14 mai 1900).

Ceux de M. Meyer ont été publiés dans la *Zeitschrift für anorg. Chemie* du 31 juillet et ceux de M. Cushman dans le numéro de septembre de l'*American chemical Journal*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 164. — Le dosage de l'oxygène dans le cuivre industriel;
par M. Maurice LUCAS.

Présence de l'oxygène dans le cuivre. — Que le cuivre soit affiné par fusion ou par électrolyse, il contient toujours une proportion notable d'oxygène sous forme d'oxydule de cuivre qui, avec les

progrès de la fabrication moderne, est souvent presque la seule impureté du métal.

Cette proportion d'oxydure de cuivre est très notable avant le perchage (8 à 10 0/0) elle apparaît sous forme d'arborescences visibles sur le métal simplement poli (*Fig. 1*). Dans le cuivre afliné, on aperçoit seulement de petits points entre les cristallites de cuivre; la proportion d'oxydure est inférieure à 1 0/0.



Fig. 1. — Cuivre avant perchage.

(L'oxydure de cuivre apparaît sous forme d'arborescences.)

Méthode d'analyse. — On dose généralement l'oxygène au moyen de deux méthodes :

1° *Réduction par l'hydrogène* ; mesure de la perte de poids, qui représente l'oxygène et les métaux volatils ;

2° *Dissolution dans l'azotate d'argent* et dosage du cuivre dans le résidu. C'est la méthode de Hampe, pour laquelle j'ai indiqué quelques modifications. (1)

J'emploie aujourd'hui un troisième procédé : c'est la *fusion au tour électrique d'un bloc de métal avec de l'étain dans un courant d'oxyde de carbone* ; le gaz carbonique formé est recueilli et pesé.

Je vais d'abord décrire le procédé ; je présenterai ensuite quelques observations.

Préparation de l'oxyde de carbone. — On chauffe un mélange d'acides oxalique et sulfurique ; l'oxyde de carbone est reçu directement dans une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19, p. 795 ; 1893.

On chauffe ensuite 5 litres de cette dissolution; le gaz qui se dégage est lavé à la potasse, chauffé dans un tube de porcelaine où disparaissent les dernières traces d'oxygène, lavé de nouveau à la potasse et vient remplir un gazomètre de 25 litres : il est presque exempt d'oxygène et de gaz carbonique.

Préparation de l'étain. — L'étain employé est chauffé dans un courant d'oxyde de carbone jusqu'à ce que son poids ne varie plus; ce résultat est obtenu très rapidement.

Prise d'essai. — Le cuivre peut être employé sous quelque forme que ce soit; mais sa surface s'oxydant très rapidement, il est préférable de la réduire au minimum et de la mettre sous une forme facile à nettoyer; j'emploie un ou plusieurs morceaux rafraîchis à la lime au moment de l'analyse. La prise d'essai varie de 10 à 20 grammes.

Description de l'appareil. — L'oxyde de carbone, en sortant du gazomètre, est lavé à la potasse et à l'acide sulfurique; il passe dans une colonne remplie de fragments de potasse, dans un tube

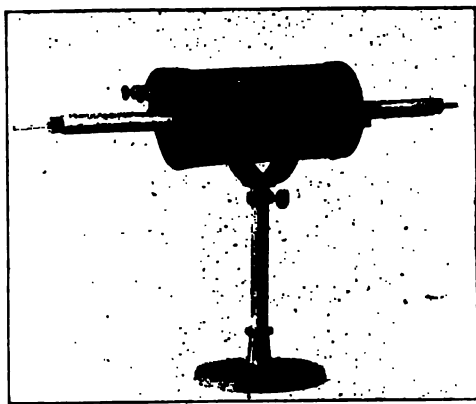


Fig. 2. — Four électrique à incandescence.

rempli de noir de platine où les dernières traces d'oxygène se combinent à l'oxyde de carbone, de nouveau dans une colonne remplie de fragments de potasse, enfin, dans un tube en U rempli de ponce sulfurique.

Il est ensuite chauffé à 900° dans un tube de porcelaine placé lui-même dans un four électrique à incandescence (*Fig. 2*) du système décrit par M. Charpy. (1)

(1) *Bull. Soc. d'encouragement* 1895.

La température est prise au moyen du couple platine-platine iridié décrit par M. Le Châtelier.

C'est dans ce tube de porcelaine que sera réduit le cuivre, placé dans une nacelle de porcelaine avec l'étain.

A la suite se trouvent les tubes de potasse et de ponce sulfurique employés d'ordinaire dans l'analyse élémentaire; l'appareil est prêt pour une analyse lorsque, fonctionnant sans cuivre, il ne donne aux tubes de potasse et de ponce aucune augmentation de poids pendant une heure; on fait passer environ deux bulles par seconde.

Dosage de l'oxygène.

On tare une nacelle de porcelaine avec le cuivre préparé et la proportion d'étain pur nécessaire pour former un alliage à 20 0/0 d'étain; celui-ci en petits fragments, recouvre le cuivre.

On place la nacelle dans la partie froide du tube de porcelaine, on laisse le dégagement continuer un quart d'heure, puis, on adapte les tubes de potasse et de ponce sulfurique, préalablement tarés pleins d'air.

On déplace peu à peu le tube de porcelaine pour amener la nacelle dans la partie chaude; on maintient la température à 900° pendant une heure; on retire les tubes, on les remplit d'air et on les tare.

On refroidit la nacelle en remplaçant peu à peu le tube de porcelaine dans sa position initiale: on tare la nacelle.

On a ainsi: 1° le poids CO^2 formé qui, multiplié par 0,364, donne l'oxygène dégagé;

2° la perte de poids, qui représente l'oxygène et les corps volatils (As, Sb, etc.).

On constate qu'une seconde expérience n'amène aucune nouvelle réduction.

Avantages de la méthode. — J'ai déjà montré l'avantage d'employer le cuivre en bloc; l'addition d'étain abaisse le point de fusion et permet d'opérer à 900°; l'émail de la nacelle résiste à cette température.

L'emploi de l'oxyde de carbone, avec pesée de CO^2 , est une méthode très sensible, étant donné le faible rapport $\frac{16}{44}$ des poids moléculaires de l'oxygène et du gaz carbonique; le métal fondu dans ces conditions se refroidit sans donner lieu à des projections, ce qui arrive quand on fond le cuivre dans l'hydrogène. L'alliage est très bien cristallisé.

L'emploi du four électrique à incandescence permet d'obtenir des températures uniformes; de plus, il ne donne aucun dégagement de CO^2 qui, à 900° déjà, pénétrerait dans le tube de porcelaine.

Observations. — Quand on traite l'alliage par l'oxyde de carbone, que deviennent les corps étrangers?

Ils sont tous réduits, sauf la silice; le nickel, l'antimoine, le plomb, le fer, le zinc, le manganèse passent à l'état métallique; le soufre, le phosphore, l'arsenic forment des sulfures, des phosphures, et des arséniures.

L'arsenic et l'antimoine sont en partie volatilisés, surtout s'ils existaient préalablement à l'état d'arséniates et d'antimoniates. Ils se condensent dans la partie froide du tube.

Le soufre donne un faible dégagement de sulfure de carbone, négligeable quand la teneur est inférieure à 0,2 0/0.

Le nickel se volatilise à l'état de nickel carbonyle; cette perte est négligeable pour une proportion inférieure à 1 0/0.

Remarque. — La méthode que je viens de décrire a été essayée avec de l'oxydure de cuivre pur, avec des mélanges connus de $\text{Cu}^2\text{O} + \text{Sn}$, $\text{Cu}^2\text{O} + \text{Sn} + \text{Cu}$.

Le rôle des impuretés a été déterminé par des additions, dans la nacelle renfermant le cuivre et l'étain purs, des sels à étudier (phosphates, arséniates, etc., de cuivre).

Conclusion. — L'appareil installé exempt de gaz carbonique est prêt à servir sans aucun nouveau préparatif.

On obtient des résultats très concordants entr'eux, ainsi qu'avec ceux obtenus au moyen de la réduction par l'hydrogène et la dissolution par l'azotate d'argent.

Cette méthode est susceptible d'être généralisée et appliquée aux métaux dont les oxydes sont réduits par l'oxyde de carbone.

N° 165. — Sur le dosage de l'arsenic et sa détermination à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien; par M. O. DUCRU.

Lorsque l'arsenic est à l'état arsénieux, la précipitation par l'hydrogène sulfuré et la pesée du sulfure d'arsenic séché à 100° donnent de bons résultats (1); mais ce cas est rare en analyse. Il ne se présente que si l'on a entre les mains un arsénite soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, ou si l'on a séparé l'arsenic par distillation avec de l'acide chlorhydrique, en présence d'un réducteur.

(1) Je ne m'occuperai ici que des méthodes pondérales.

Le précipité obtenu par l'action, à chaud, de l'hydrogène sulfuré sur les solutions arséniques acides pourrait aussi d'après Puller (1) être employé pour ce dosage : après traitement par l'ammoniaque, il est reprecipité par l'acide chlorhydrique, enfin épuisé par le sulfure de carbone; il resterait du trisulfure pur. Par suite sans doute de la formation de soufre insoluble, la méthode n'a pas réussi entre mes mains.

Les composés de l'arsenic étant le plus souvent insolubles, sont amenés en dissolution par une attaque ou fusion oxydante; l'arsenic est alors à l'état d'acide arsénique. En cet état, il est immédiatement séparable d'un certain nombre de métaux. Mais le cas le plus général de la séparation le donnera sous forme de sulfure provenant, soit du traitement par l'hydrogène sulfuré des solutions acides, soit de la décomposition par un acide d'une solution où il se trouvait à l'état de sulfosel. Ces précipités sont donc des mélanges de trisulfure ou de pentasulfure d'arsenic avec des quantités plus ou moins grandes de soufre libre. Pour déterminer le poids de l'arsenic, il faut le transformer en acide arsénieux ou en acide arsénique.

La transformation en acide arsénieux ne pourrait guère se faire que par la méthode de De Clermont et Frommel, qui consiste à faire bouillir le sulfure avec de l'eau : on active la dissolution au moyen d'un courant d'air (2).

Mais Balling, qui a essayé cette méthode, n'a pu transformer en acide arsénieux plus de 25 0/0 de sulfure d'arsenic (3). Des essais que j'ai faits en vue du dosage de l'arsenic dans certains métaux, m'ont conduit à une conclusion du même genre. Cependant F. Platten l'a employée avec succès pour le dosage de l'arsenic dans le cuivre métallique (4); mais les nombres cités montrent que les quantités étaient très faibles et n'atteignaient pas 20 milligr. d'arsenic. Cette méthode est donc tout au moins délicate.

La transformation en acide arsénique des précipités de sulfure d'arsenic mélangés de soufre est au contraire très facile : deux procédés me semblent préférables : l'un, celui de Bunsen, consiste à attaquer par l'acide nitrique fumant le précipité desséché; dans l'autre, le sulfure est dissous par l'ammoniaque et la solution ammoniacale est traitée par l'eau oxygénée. En détruisant l'excès

(1) PULLER, *Zeit. anal. Ch.*, 1871, t. 10, p. 41.

(2) DE CLERMONT et FROMMEL, *Comptes rendus*, 1^{er} sem. 1878, p. 828.

(3) BALLING, *Manuel de l'essayeur*; trad. L. Gautier, 1881, p. 563.

(4) F. PLATTEN, *Soc. chem. Ind.*, avril 1894; *Moniteur de Quesneville*, 1894, p. 761.

de ce dernier réactif par une ébullition de quelques minutes, la solution est prête pour la précipitation par le mélange magnésien.

On peut, il est vrai, repasser de l'acide arsénique à l'acide arsénieux par la méthode de Wöhler, qui consiste à traiter par l'acide sulfureux, dont on chasse ensuite l'excès par l'ébullition, la solution chlorhydrique. Il est nécessaire d'opérer en solution étendue, mais, malgré cette précaution, on peut toujours craindre des pertes par suite de la volatilité du chlorure d'arsenic.

De cette discussion, on peut conclure que c'est sous la forme d'acide arsénique que l'arsenic se présente le plus fréquemment en analyse. C'est la plus générale, car il est toujours assez facile d'y arriver, tandis que la transformation inverse est beaucoup plus délicate.

L'arsenic à l'état arsénique peut être dosé (1) soit à l'état de pyroarséniate d'uranyle $(\text{UO})^4\text{As}^3\text{O}^7$, soit à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien séché à 100° $\text{AsO}^4\text{MgAzH}^4 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, ou de pyroarséniate $\text{As}^3\text{O}^7\text{Mg}^2$.

L'emploi de l'acétate d'urane ne semble pas s'être beaucoup répandu, peut-être à cause du prix très élevé des sels d'uranium, Puller en a obtenu de très bons résultats (2); de son côté M. L. de Koninck déclare que cette méthode est d'une application délicate et ne fournit pas des résultats très satisfaisants (3). Il reste en définitive comme procédés courants, avec l'emploi du trisulfure, celui de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

La transformation en pyroarséniate de magnésie est généralement considérée comme donnant des résultats un peu trop faibles; l'acide arsénique serait au rouge réduit par l'ammoniaque, ce qui entraîne une perte en arsenic. J'ai obtenu des résultats très irréguliers, trop forts en terminant la calcination au four à moufle, trop faibles en employant le chalumeau, avec des écarts considérables. Quoique ce moyen ait été indiqué par Puller, le chauffage au chalumeau, en flamme très oxydante, m'a permis de chasser en grande partie l'arsenic : ce moyen ne me semble donc pas à recommander. A part la durée du séchage à poids constant, il présente d'ailleurs tous les inconvénients inhérents à l'emploi de l'arséniate : longue

(1) Je ne parlerai pas des méthodes de M. A. Gautier [Transformation en AsH^3 dans l'appareil de Marsh et pesée de l'anneau (*Annales*, 3^e série, t. 8, p. 384; 1876)] et de M. A. Carnot [Pesée à l'état d'arséniate de bismuth (*C. R.*, 1896, t. 124, p. 20)]. Ces méthodes ont été étudiées en vue de très petites quantités d'arsenic.

(2) PULLER, *loc. cit.*

(3) L. DE KONINCK, *Chimie analytique minérale*, 1894, t. 2, p. 636.

durée de la précipitation, entraînement des sels étrangers, incertitude de la correction de solubilité, etc., etc., connus depuis longtemps.

La dessiccation à poids constant de l'arséniate ammoniaco-magnésien est très longue, et exige certaines précautions. Puller le dessèche au bain d'air à la température de 100° (1). Frésenius indique une température de 102 ou 103° comme la plus favorable : au bain-marie, dit-il, il faut prolonger la dessiccation extrêmement longtemps ; entre 105 et 110° la quantité d'eau est inférieure à celle de la formule (2).

J'ai tout d'abord employé une étuve de Gay-Lussac contenant de la paraffine et maintenue à la température de 100° par un régulateur de pression de Moitessier et un régulateur Schlœsing. Dans ces conditions, j'ai trouvé que le sel diminuait de poids très lentement, mais d'une façon continue, de sorte que au bout d'un temps même très long, le poids n'était pas constant ; en voici deux exemples.

Durée de l'étuvage.	Poids de l'arséniate.	
	N° 1.	N° 2.
20 heures.	578,5 ^{mgr}	574,3 ^{mgr}
38 —	576,3	571,8
61 —	575,0	570,4
92 —	571,8	566,8
185 —	570,0	566,4

Avec une étuve à eau bouillante, où la température intérieure était environ 98°, je suis arrivé au contraire à des nombres constants : mais l'opération a toujours exigé une vingtaine d'heures.

On sait que l'arséniate ammoniaco-magnésien n'est pas tout à fait insoluble : son emploi comporte donc une correction. Puller indique pour la valeur de cette correction 1 milligr. de sel (à 6 molécules d'eau) pour 16 cc. de filtrat, ce qui correspond à 1 milligr. de sel desséché pour 24 cc. de la même liqueur. Frésenius indique 1 milligr. de sel sec pour 30 cc. : les deux nombres ne sont pas très concordants. En outre, la correction présente cette particularité d'être indépendante du volume du liquide de lavage. Cependant, si l'on précipite de l'acide arsénique par le mélange magnésien dans les conditions ordinaires, en recueillant séparément, d'une part la liqueur mère, et de l'autre le liquide ammoniacal de lavage, on trouve que tous deux renferment de petites

(1) PULLER, *loc. cit.*

(2) FRÉSENIUS, *Analyse quantitative*, 6^e édit. franç., 1891, p. 311 en note

quantités d'arsenic et la comparaison des précipités de sulfure montre que ces quantités sont du même ordre. Le mode d'évaluation indiqué par Frésenius et par Puller ne semble donc pas à l'abri de toute critique.

J'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas inutile d'étudier de nouveau cette question; j'ai fait dans ce but plusieurs séries d'expériences et j'en rapporterai ici quelques-unes.

Dans une première série, partant d'une certaine quantité d'arséniate ammoniaco-magnésien amené à poids constant, je l'ai dissous et reprécipité à plusieurs reprises; la dissolution était effectuée avec de l'acide chlorhydrique étendu de quatre volumes d'eau, chaud et employé en quantité aussi faible que possible. Avant la précipitation par l'ammoniaque, j'ajoutais un peu de mélange magnésien; les volumes des filtrats et des liquides de lavage étaient chaque fois exactement notés. Les diminutions successives du poids du sel desséché étaient enfin comparées avec la correction indiquée par Frésenius.

Voici quelques résultats ainsi obtenus.

Poids initial.	Poids final.	Différence.	Volumes			Correction de Frésenius.
			du filtrat.	du lavage.	Total.	
m _{gr} 285,9	m _{gr} 284,2	m _{gr} 1,7	cc 75	cc 72	cc 147	m _{gr} 2,5
284,2	280,0	4,2	51	57	108	1,7
280,0	277,9	2,1	70	100	170	2,3
277,9	272,5	5,4	70	120	190	2,3
561,6	554,7	6,9	75	101	176	2,5
551,7	548,8	5,9	85	120	205	2,8
507,7	507,2	0,5	95	132	227	3,2
507,2	503,2	4,0	100	170	270	3,3
418,3	413,3	5,0	47	128	175	1,6

On voit que les résultats sont très irréguliers : l'examen du tableau ne semble donc pas permettre de conclusions bien nettes. On peut toutefois remarquer que la correction est plus souvent trop faible et que les nombres par défaut sont moins approchés que les nombres trop forts.

Dans une seconde série d'expériences, les filtrats et les liquides de lavages provenant d'une précipitation d'arséniate, étaient recueillis séparément; leurs volumes étaient notés. Chacun d'eux, acidifié par l'acide chlorhydrique était, suivant la méthode de Wöhler, traité par l'acide sulfureux. L'excès de cet acide étant chassé par ébullition, l'arsenic était précipité par l'hydrogène sul-

furé. Après un repos suffisant, le sulfure d'arsenic était filtré, lavé et dissous dans l'ammoniaque très étendue. Enfin la solution ammoniacale était évaporée au bain-marie dans une capsule tarée : l'augmentation de poids donnait le sulfure d'arsenic. J'ai obtenu les nombres suivants :

Arséniate. pesé.	Filtrat :		Lavage :		As total.	Correction en :	
	Volume.	As ² S ³ .	Volume.	As ² S ³ .		arséniate.	As.
mgr	cc	mgr	cc	mgr	mgr	mgr	mgr
329,8	110	3,0	145	4,4	4,5	3,7	1,5
443,9	130	2,7	115	1,5	2,6	4,3	1,7
470,6	135	2,9	100	1,9	2,9	4,5	1,8

Dans une troisième série, les filtrats et les liquides de lavage ont été comme ci-dessus recueillis séparément : après addition d'acide chlorhydrique, ils ont été précipités par l'hydrogène sulfuré sans réduction préalable par l'acide sulfureux. Le précipité obtenu était repris par l'ammoniaque au dixième et la solution ammoniacale évaporée dans une capsule tarée.

Le précipité donné dans ces conditions par l'hydrogène sulfuré est un mélange de trisulfure d'arsenic et de soufre. L'ammoniaque dissout le sulfure en laissant la majeure partie du soufre, mais elle en dissout néanmoins une petite proportion : en calculant le poids de l'arsenic comme si le précipité était du trisulfure pur, on a donc un chiffre trop élevé : les nombres obtenus sont, par suite, des limites supérieures pour les quantités d'arsenic restant dans les liqueurs.

Poids de l'arséniate.	Filtrat.		Lavage.		Limite supérieure pour As.	Correction en :	
	Volume.	As ² S ³ .	Volume.	As ² S ³ .		arséniate.	As.
mgr	cc	mgr	cc	mgr	mgr	mgr	mgr
600,3	47	0,4	104	1,5	1,2	1,6	0,6
339,0	100	2,3	130	3,0	3,2	3,3	1,3
333,5	105	2,2	130	2,2	2,6	3,5	1,4
338,9	110	4,5	140	2,1	4,0	3,7	1,5
339,8	120	0,9	150	2,1	1,8	4,0	1,6
307,6	130	1,8	130	1,7	2,1	4,3	1,7
357,2	135	2,5	150	2,5	3,0	4,5	1,8

Les deux derniers tableaux montrent que les quantités d'arsenic restées en solution et celles enlevées par le liquide de lavage sont bien réellement de même ordre ; il est donc logique de faire intervenir le volume de ce dernier dans le calcul de la correction.

L'irrégularité des nombres obtenus indique que pour obtenir

une correction parfaitement exacte, le volume des liqueurs ne serait pas le seul facteur à considérer. Puller a d'ailleurs fait ressortir l'influence des sels ammoniacaux qui, notamment le chlorhydrate, augmentent la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

Mais, dans la pratique, le volume des solutions est la seule donnée qui soit directement et facilement accessible : il est à peu près impossible d'adopter une autre base de calcul : on est donc obligé de s'en contenter.

De l'ensemble des expériences, je crois pouvoir conclure que la correction indiquée par Frésenius est trop faible. Une correction sans erreur systématique doit donner, en nombre égal, des résultats trop forts et trop faibles, avec de part et d'autre des écarts correspondants. On satisfait à peu près à cette condition en basant la correction sur le volume total du filtrat et du liquide de lavage et augmentant le poids de l'arséniate desséché de 1 milligr. par 50 cc. de ce volume. C'est cela que je propose comme conclusion du présent travail.

Cette correction est beaucoup plus forte que celle indiquée par Puller. Dans la séparation de l'arsenic et des métaux, on est obligé de faire subir à l'arséniate ammoniaco-magnésien plusieurs précipitations successives ; le volume de chacune des liqueurs obtenues entre évidemment dans le calcul de cette correction, qui prend ainsi une importance notable.

Dans une prochaine communication, je ferai connaître un nouveau mode de dosage de l'arsenic, évitant les inconvénients de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

N° 166. — Sur la composition d'une eau sulfatée calcique du Lautaret (Hautes-Alpes); par M. J.-A. MULLER.

La source de l'eau dont il s'agit est située dans la vallée de la Guisane, à 4 kil. environ à l'est du col du Lautaret et sur le flanc nord-est du pic de Combeynot (3.163 m.), à l'altitude de 1.970 m. Cette source est connue dans le pays sous le nom de « La Liche ». L'eau sourd en plusieurs endroits, sur un espace d'environ trois ares. La température de l'eau de la source principale (côté-ouest), que j'ai prise plusieurs fois pendant les mois d'août, de septembre et d'octobre de l'année dernière, est sensiblement constante et égale à 25°,3, en moyenne, les températures extrêmes observées étant 25°,0 et 25°,5. Son débit est d'environ 2,000 litres par heure.

L'analyse complète de cette eau m'a donné les résultats suivants :

	Poids par kilogramme.
Carbonate de calcium.....	0 ^{gr} ,893
Sulfate de calcium.....	0,715
Phosphate tricalcique.....	0,002
Sulfate de magnésium	0,667
Sulfate de sodium	1,429
Sulfate de potassium.....	0,083
Chlorure de sodium.....	1,379
Silice.....	0,044
Oxyde ferrique (1).....	0,004
Somme	5,216
Résidu à 180°	5,167

A la température de 18°,8, le poids, réduit au vide, d'un litre de cette eau est égal à 1.001^{gr},21.

A la source même, l'eau a un goût faiblement ferrugineux et salé ; sa réaction est légèrement alcaline. Le résidu de l'évaporation à sec de cette eau n'abandonne à l'alcool absolu ni calcium ni magnésium, on ne lui cède tout au plus qu'une trace de ce dernier métal ; enfin l'analyse des concrétions ferrugineuses que dépose cette eau sur son parcours à l'air libre décèle, ainsi qu'on le verra plus loin, moins de deux millièmes de magnésium : ces faits d'expérience prouvent que l'eau elle-même ne contient ni chlorures de calcium ou de magnésium, ni bicarbonate de ce dernier métal, comme on l'a admis dans le calcul de l'analyse, ou qu'elle ne renferme tout au plus que des traces de ces composés (2).

L'eau analysée paraît contenir une trace de fluor ; mais l'ammo-

(1) Cette proportion d'oxyde ferrique est celle trouvée dans le faible dépôt formé dans les bouteilles où l'on avait recueilli l'eau de source. Le dosage, à la source même, du fer à l'état ferreux, à l'aide d'une liqueur de permanganate déci-normale, ne m'a donné que 0^{gr},0005 de fer correspondant à 0^{gr},0007 d'oxyde ferrique par litre.

L'eau des bouteilles, analysée au bout de 2 mois, ne contenait que des traces de fer à l'état ferreux.

(2) Il est clair que si l'on admet la théorie de la dissociation électrolytique, les sels dissous dans une eau minérale peu chargée, comme celle qui nous occupe, et surtout les chlorures et sulfates alcalins et alcalino-terreux, doivent être en grande partie dissociés en leurs ions positifs et négatifs, et toute considération sur les différents groupements des radicaux de ces sels devient inutile, ou à peu près.

niaque, l'acide nitreux, l'acide nitrique, l'acide borique, le brome et l'iode n'ont pas été rencontrés.

Outre de l'acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate calcique, l'eau contient encore, par litre, à 0° et 760mm. 22cc. d'azote ou de gaz non absorbables par le pyrogallate.

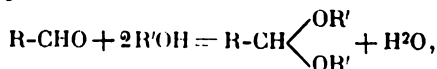
Quant aux concrétions superficielles récentes que l'eau de la source dépose sur son parcours à l'air libre, elles ont une épaisseur d'environ 5 millim. et sont formées de 9 à 10 couches principales, séparées par des couches plus ocreuses. Traitées par l'acide azotique étendue, elles laissent un faible résidu insoluble, principalement formé d'algues microscopiques. Voici, au reste, l'analyse centésimale de ces concrétions :

Humidité à 115°.....	0,83
Insoluble dans l'acide azotique étendu (séché à 115°)...	0,22
Silice.....	0,46
Oxyde de cuivre.....	0,03
Oxyde ferrique.....	1,60
Carbonate de calcium.....	91,12
Sulfate de calcium.....	2,95
Phosphate de calcium.....	0,31
Fluorure de calcium.....	traces
Carbonate de magnésium.....	0,65
Sulfate de sodium.....	1,30
Chlorure de sodium.....	0,09
	99,56

**N° 167. — Acétals d'alcools monovalents : thermochimie;
par M. Marcel DELÉPINE.**

Sous le nom d'*acétals*, pris dans le sens généralisé du mot, on entend non pas seulement les combinaisons organiques résultant de l'union de 1 mol. d'aldéhyde *acétique* avec 2 mol. d'alcool et élimination de 1 mol. d'eau, mais toutes les combinaisons du même ordre dérivant d'aldéhydes et d'alcools quelconques, contenant le groupement $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O-C} \equiv \\ \diagdown \text{O-C} \equiv \end{smallmatrix}$.

Je me suis proposé d'étudier quelques dérivés de cet ordre, les formals et les acétals, engendrés respectivement par les aldéhydes formique et acétique, tant pour connaître la grandeur thermique de la réaction génératrice :



que pour établir la nature de la variation apportée dans les chaleurs de formation et de combustion lorsqu'on passe d'un terme à un autre. A cet effet, j'ai étudié les formals diéthylique, dipropylique, disobutylique, diisoamylique, les acétals diméthylique et diéthylique; le méthylal, tête de toute la série, a été brûlé antérieurement par MM. Berthelot et Delépine à propos de la mise en expérimentation d'un procédé de combustion des liquides très volatils (1). Ce procédé a été suivi pour les termes les plus volatils et doit même être employé exclusivement, car il fournit des valeurs un peu plus élevées pour la chaleur de combustion.

La plupart des acétals ci-dessus n'ont été brûlés dans la bombe qu'après digestion sur le sodium et distillation, ce qui est une garantie de l'absence d'eau, d'aldéhyde ou d'alcool; quelques-uns ont même été distillés sur ce métal. L'analyse a toujours donné d'excellents nombres.

Voici les chaleurs de combustion observées, rapportées au gramme :

		Moyenne. cal
Formal diméthyl. $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (MM. Berthelot et Delépine, <i>loc. cit.</i>)		6077,8
— diéthyl. $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 7429,0; 7429,2		7429,1
— dipropyl. $\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ norm., 8197,4; 8213,5; 8204,4.		8205,1
— diisobutyl. $\text{CH}_2[\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, 8711,9; 8682,8...		8697,35
— diisoamyl. $\text{CH}_2[\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, 9060,0; 9069,0		9064,5
Acétal diméthyl. $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, 6872,5; 6867,3; 6880,2....		6873,3
— diéthyl. $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 7862,6; 7882,6; 7871,3.....		7872,2

De là, on déduit les chaleurs de combustion et de formation :

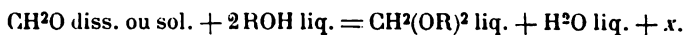
Corps.	Combustion.			Diff.	Formation $\text{C}^{\text{d}} \text{ diam.} + \text{H}^{\text{m}} \text{ gaz}$ + $\text{OP} \text{ gaz.}$
	Vol. const.	Press. const.	Cal		
	$^{\circ}\text{Cal}$				Cal
Formals.	$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$ diméthyl..	461,9	462,5	$2 \times 155,6$	96,4
	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2$ diéthyl...	772,62	773,75		111,75
	$\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}^2$ dipropyl..	1083,07	1084,85	$2 \times 155,5$	127,3
	$\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}^2$ diisobutyl.	1391,57	1393,85		144,85
	$\text{C}^{11}\text{H}^{24}\text{O}^2$ diisoamyl.	1704,12	1707,00	$2 \times 156,6$	158,3
Acétals.	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$ diméthyl..	619,0	619,9	$7 \times 155,3$	102,3
	$\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$ diéthyl....	928,9	930,35	$2 \times 155,2$	118,45

Ces nombres montrent avec quelle régularité la différence due aux homologues se soutient; elle est d'ailleurs égale à la différence

(1) Bull. Soc. chim., 1900, t. 43, p. 568.

habituelle, laquelle est voisine de 155-156 Calories. Cependant, tandis que les formals possèdent d'après les valeurs précédentes une chaleur de combustion moyenne $C = n \times 155,5 - 4$ et une chaleur de formation $F = n \times 7,8 + 73$, n étant le nombre d'atomes de carbone, les acétals donnent une valeur un peu différente. En effet, la chaleur de combustion de $C^4H^{10}O^2$ surpasse celle de $C^3H^8O^2$ de $157^{Cal},4$ et celle de $C^6H^{14}O^2$ surpasse celle de $C^5H^{12}O^2$ de $156^{Cal},6$ valeurs un peu plus élevées que la moyenne 155,5 des différences entre les formals. Néanmoins, ces corps fournissent un bel exemple d'homologie, d'où il résulte que le défaut d'homologie que j'ai signalé (1) entre l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique disparaît dans leurs dérivés acétaliques.

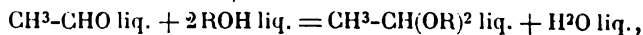
Comme l'aldéhyde formique n'existe maniable que dissous dans l'eau ou les alcools ou polymérisé, il convient de calculer l'équation génératrice à partir de l'état dissous ou polymérisé (la valeur est la même). On trouverait d'après la réaction :



$$x = 1,6; 0,55; -1,3; 2,45; 3^{Cal},7,$$

pour les formals respectifs, méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique, c'est-à-dire des valeurs voisines de 2^{Cal} . Le dérivé propylique donne une valeur légèrement négative, mais je suis enclin à croire sa chaleur de combustion un peu trop élevée et, partant, sa chaleur de formation un peu faible; ce que j'attribue à la présence d'alcool isobutylique dans l'alcool propylique dont je suis parti. La séparation des formals qui bouillent à 137 et 164° est extrêmement laborieuse, du moins lorsqu'il s'agit de séparation rigoureuses; malgré une excellente analyse élémentaire (trouvé : C, 63,57; H, 12,10 au lieu de C, 63,63 et H, 12,12), je considère comme plausible que la valeur $1^{Cal},3$ doive être un peu relevée.

Pour les acétals, on trouve que la réaction :



dégage $0^{Cal},45$ avec l'alcool méthylique et $0^{Cal},2$ avec l'alcool éthylique, l'aldéhyde étant pris avec la chaleur de formation $47^{Cal},45$ déterminée dernièrement par MM. Berthelot et Delépine (*loc. cit.*)

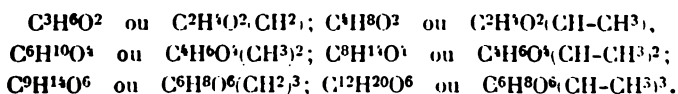
La formation des formals et acétals est donc peu exothermique à partir des substances génératrices tout en semblant s'accroître pour les formals butylique et amylique. Il resterait à savoir ce que deviendraient les nombres si on dissolvait d'abord l'aldéhyde dans

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 541.

l'alcool et si l'on déterminait l'action de l'eau sur l'acétal formé, laquelle paraît engendrer des hydrates, dissociables d'ailleurs (voir Trillat et Cambier, *Bull.*, t. 11, p. 752; 1894). C'est là un problème très complexe, extrêmement difficile à aborder, d'autant plus que les réactions ci-dessus ne sont que théoriques. Je dis *théoriques* à dessein, car je montrerai ultérieurement qu'elles sont *limitées*, notion que m'a suggérée aussitôt la petitesse des nombres obtenus, comparables à ceux de l'éthérification; j'établirai ce fait par l'expérience en même temps que d'autres conséquences relatives à la formation et aux réactions des acétals, découlant directement de cette notion d'équilibre.

N° 168. — Acétals d'alcools plurivalents;
par M. Marcel DELÉPINE.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion et de formation des formals et acétals du glycol, de l'i-érythrite et de la d.-mannite, c'est-à-dire des composés :



Les formals de ces trois polyalcools, ainsi que les acétals du glycol et de la mannite, étaient connus. Je me les suis procurés facilement, soit en suivant les modes opératoires indiqués par les auteurs, soit en modifiant les préparations d'après les vues théoriques résultant de l'idée que la réaction génératrice est une réaction limitée.

C'est ainsi, par exemple qu'au lieu de faire le méthylène glycol par le trioxyméthylène et le glycol en présence de perchlorure de fer anhydre, comme l'ont indiqué MM. Trillat et Cambier (1), on peut se contenter de chauffer ensemble, le produit de l'évaporation de la solution d'aldéhyde formique (paraformaldéhyde) et le glycol en présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique pur des laboratoires : le rendement atteint facilement 600 0. Ce corps auquel M. Henry (2) a donné la formule véritable $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{CH}^3 \\ \text{O}-\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ distillé sur la potasse sèche, passe surtout à 74°,5 et est miscible à l'eau en toutes proportions; l'analyse ne laisse pas de doute sur la formule (trouvé; C, 48,17; H, 8,31 — calculé : C, 48,62; H, 8,18,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1834, t. 11, p. 752.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 591.

Le formal de l'érythrite fait avec poids égaux d'érythrite, de méthanal évaporé à consistance savonneuse et 1/2 p. seulement d'HCl, s'obtient directement cristallisé après que l'on a fait dissoudre le tout au bain-marie et abandonné au refroidissement. Les eaux-mères donnent de nouveaux cristaux au bout de quelques jours et cela plusieurs fois, de sorte que le rendement devient considérable, tandis que dans leurs recherches MM. Schulz et Tollens (1) qui employaient l'érythrite, la solution de CH^2O à 40 0/0 et l'acide chlorhydrique à parties égales n'obtenaient pas de cristallisation, la limite se trouvant abaissée par suite de la présence de trop d'eau. Le diformal de l'érythrite se sublime avec une extrême facilité, soit seul, soit avec les vapeurs de ses solvants; il bout à 198° (corr.) sans décomposition.

Le diacétal de l'érythrite n'avait pas encore été préparé. On l'obtient en dissolvant l'érythrite dans le moins possible d'acide chlorhydrique et en ajoutant ensuite de l'aldéhyde acétique à la solution refroidie jusqu'à ce que les cristaux apparaissent. Le produit abandonné à lui même se prend du jour au lendemain en une masse de cristaux qu'on ne lave que modérément, car ils sont assez solubles dans l'eau. Le diacétal de l'érythrite est très soluble dans le chloroforme, d'où il cristallise en gros prismes allongés, incolores, transparents, et dans l'alcool, d'où il se sépare en longs prismes accolés semblables à ceux du nitre; moins soluble dans l'eau qui le laisse déposer en longues aiguilles prismatiques. Il possède une faible odeur, comme anisée; sa saveur est à peine amère. Comme le diformal, il est extrêmement sublimable et entraînable par les vapeurs de ses solvants. Il fond à $94^\circ, 5-95^\circ$, bout sans décomposition à 201° (corr.) en se sublimant bien avant cette température.

L'acétal du glycol, le formal et l'acétal de la mannite s'obtiennent si facilement qu'il n'y a pas lieu d'insister. J'ajouterai seulement qu'il est inutile de mettre des doses massives d'acide chlorhydrique; je reviendrai sur ce point ultérieurement.

La combustion de ces corps dans la bombe calorimétrique m'a donné les résultats suivants pour 1 gr.

		Moyenne.
		^{cal}
Glycol....	{ Formal $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$, 5525,0; 5543,6; 5524,0.....	5530,9
	{ Acétal $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$, 6343,6.....	6343,6
Erythrite..	{ Formal $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$, 5091,0; 5100,1; 5102,0.....	5097,8
	{ Acétal $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$, 6024,9; 6019,5; 6024,,5.....	6023,0
Mannite..	{ Formal $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^6$, 4975,0; 4970,8; 4960,9.....	4968,9
	{ Acétal $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^6$, 5912,8; 5910,2; 5911,2; 5910,6...	5911,2

(1) *Liebig's Annalen*, 1896, t. 289, p. 20.

De ces nombres, on déduit les chaleurs de combustion et de formation moléculaires, soit :

Composé.	Chaleur de combustion.		Différence.	Formation C ^m diam. + H ^m gaz + OP gaz.
	Vol. const.	Press. const.		
	Cal	Cal		Cal
C ³ H ⁶ O ²	409,4	409,6	149,2	80,3
C ⁴ H ² O ²	558,24	558,8		94,4
C ⁶ H ¹⁰ O ⁴	744,3	744,6		166,2
C ⁸ H ¹⁴ O ⁴	1048,0	1048,8	2 × 152,1	188,6
C ⁹ H ¹⁴ O ⁶	1083,22	1083,5	3 × 151,5	248,2
C ¹² H ²⁰ O ⁶	1536,91	1538,1		283,5

Ici, la différence due aux homologies qui s'était montrée si régulière dans les dérivés d'alcools monovalents, devient bien moindre que la différence habituelle, soit 150-152^{Cal} au lieu de 156^{Cal}. Il en résulte, puisque la différence entre CH³O diss. et C²H⁴O liq. est sensiblement normale, que l'équation génératrice présente une grandeur thermique plus considérable à partir de l'aldéhyde acétique qu'à partir de l'aldéhyde formique.

Effectivement, on trouve les valeurs suivantes :

CH ² O diss. ou polym. + C ² H ⁶ O ² liq. = C ³ H ⁶ O ² liq. + H ² O liq..	—3,4
C ² H ⁴ O liq. + C ² H ⁶ O ² liq. = C ⁴ H ⁸ O ² liq. + H ² O liq.....	+3,65
2CH ² O diss. ou pol. + C ⁴ H ¹⁰ O ⁴ sol. = C ⁶ H ¹⁰ O ⁴ sol. + 2H ² O liq.	+2 × 1,85
2C ² H ⁴ O liq. + C ⁴ H ¹⁰ O ⁴ sol. = C ⁸ H ¹⁴ O ⁴ sol. + 2H ² O liq.....	+2 × 7,0
3CH ² O diss. ou pol. + C ⁶ H ¹⁴ O ⁶ sol. = C ⁹ H ¹⁴ O ⁶ sol. + 3H ² O liq.	+3 × 4,6
3C ² H ⁴ O liq. + C ⁶ H ¹⁴ O ⁶ sol. = C ¹² H ²⁰ O ⁶ sol. + 3H ² O liq.....	+3 × 9,3

Ces nombres montrent encore que la chaleur de formation par les composants croît avec l'augmentation de l'atOMICITÉ de l'alcool, passant successivement de —3,4 à +1,85 et +4,6 pour les formals et de 3,65 à 7,0 et 9,3 pour les acétals. D'où il résulte que la stabilité vis-à-vis des agents hydratants doit croître du formal du glycol au formal de l'érythrite et au formal de la mannite, d'une part et peut-être de celle du formal à celle de l'acétal correspondant, d'autre part. Le doute est permis sur cette dernière indication, l'aldéhyde n'étant pas pris dans le premier membre sous l'état dissous, comme l'aldéhyde formique. Cependant cette hypothèse semble appuyée par les observations faites par les auteurs qui ont étudié ces divers corps.

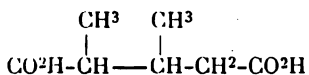
Comme la formation des acétals d'alcools monovalents, la *formation* des acétals d'alcools plurivalents est aussi une réaction limitée.

N° 169. — Sur les acides $\alpha\beta$ -diméthylglutolactoniques;
par **M. E. E. BLAISE.**

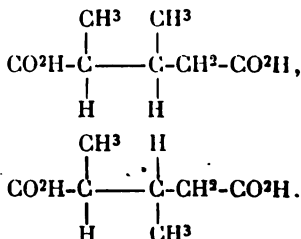
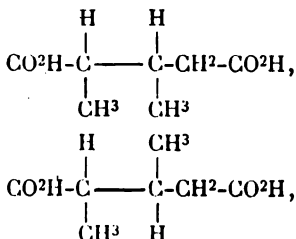
Le premier mémoire sur les acides $\alpha\beta$ -diméthylglutariques a été publié il y a quatre ans par M. Montemartini (*Gazz. chim. ital.*, 2^e série, t. 26, page 259 et *D. ch. G.*, 2^e série, t. 29, p. 2058). J'avais moi-même commencé des recherches sur ce sujet lorsque fut publié le travail de M. Montemartini; cet auteur n'ayant fait aucune communication nouvelle, j'ai repris l'étude de ces acides.

M. Montemartini semble considérer l'acide $\alpha\beta$ -diméthylglutarique comme un corps unique, non susceptible d'isomérisie stéréochimique et énantiomorphe. En condensant l'acide β -méthyllévulique avec l'acide cyanhydrique, il a obtenu un nitrile lactonique qui, hydraté, lui a fourni un acide lactonique celui-ci n'a pas été isolé mais, réduit par l'acide iodhydrique, il a donné un mélange d'acides glutarique, méthylglutarique et $\alpha\beta$ -diméthylglutarique. Ce dernier acide est liquide et ne possède aucun caractère de pureté; d'autre part, la formation d'acide glutarique au cours des réactions indiquées est incompréhensible. Enfin, la présence d'acide α -méthylglutarique parmi les produits de réduction est due évidemment à l'impureté de l'acide méthyllévulique qui, pour les raisons que j'indiquerai ci-dessous, devait renfermer de l'acide lévulique. Néanmoins, M. Montemartini a cru pouvoir identifier son acide $\alpha\beta$ -diméthylglutarique avec un autre acide de même composition obtenu par la condensation anormale de l'éther méthylmalonique sodé avec l'éther γ -bromobutyrique.

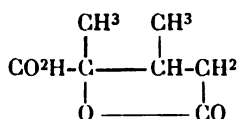
En réalité, l'acide $\alpha\beta$ -diméthylglutarique renferme deux atomes de carbone asymétriques.



Comme d'ailleurs sa molécule ne peut présenter de plan de symétrie, il en résulte qu'il doit exister deux isomères cis et deux isomères trans, énantiomorphes deux à deux.

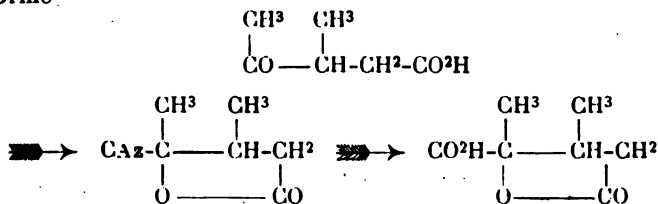


Synthétiquement, on doit donc obtenir deux racémiques. Ces conclusions s'appliquent évidemment aux acides $\alpha\beta$ -diméthylglutolactoniques

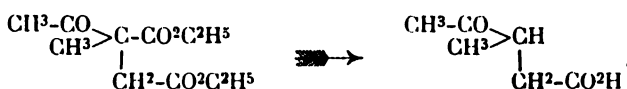


qui font l'objet de cette note.

J'ai obtenu ces acides lactoniques en condensant l'acide β -méthyllévulique avec l'acide cyanhydrique, puis hydratant le nitrile formé



L'acide β -méthyllévulique se prépare (Bischoff, *Lieb. Ann.*, t. 206, p. 331) en saponifiant par les acides l'éther $\alpha\alpha$ -méthylacétysuccinique



et cet éther lui-même a été obtenu par Kressner (*Lieb. Ann.* t. 192, p. 135) en traitant l'acétysuccinate d'éthyle sodé par l'iodure de méthyle.

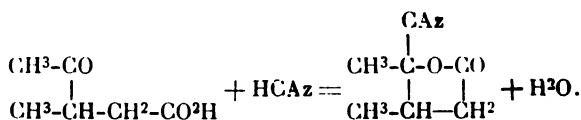
Cette méthode est évidemment très défectueuse; en effet, tandis que le premier atome d'hydrogène du groupement β -cétonique $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{R}$ est facilement remplaçable par les alcoyles, le second atome d'hydrogène se prête beaucoup plus difficilement à cette substitution. Il en résulte donc que la méthylation de l'éther acétysuccinique est incomplète et qu'on obtient un mélange d'éthers acétysuccinique et méthylacétysuccinique non séparables par distillation fractionnée. L'acide qu'on obtient par saponification est lui-même un mélange d'acide lévulique et d'acide méthyllévulique.

Pour remédier à cet inconvénient, il convient de partir de l'éther méthylacétysuccinique et de traiter son dérivé sodé par l'éther monochloracétique; dans ce cas, en effet, on obtiendra un mélange

d'éther méthylacétylsuccinique et d'éther méthylacétylacétique non entré en réaction, qu'on pourra facilement séparer par distillation fractionnée. Cependant, si l'on opère ainsi, on n'obtient que des traces d'éther méthylacétylsuccinique, et pour arriver à un rendement satisfaisant, il faut substituer l'éther bromacétique à l'éther chloracétique. Je me suis arrêté au mode opératoire suivant : on dissout 26^{gr},5 de sodium dans 700 gr. d'alcool absolu, on y ajoute 150 gr. d'éther méthylacétylacétique puis 175 gr. d'éther bromacétique et l'on chauffe à reflux, au bain-marie pendant 4 heures. On distille l'alcool au bain-marie et l'on en chasse les dernières traces dans le vide; l'éther est ensuite lavé à l'eau, séché sur le sulfate de sodium anhydre puis rectifié dans le vide; on obtient ainsi 105 gr. d'éther méthylacétylsuccinique bouillant à 166° sous 35 mm. et 154° sous 20 mm. Le rendement est de 44 0/0 et l'éther obtenu ne colore pas le perchlorure de fer.

La saponification a été effectuée en mélangeant 200 gr. d'acide chlorhydrique concentré, 200 gr. d'eau et 100 gr. d'éther puis maintenant le tout à une douce ébullition, à reflux, pendant 4 heures. On chasse alors l'eau et l'acide chlorhydrique par distillation au bain-marie, dans le vide, on reprend le résidu par une petite quantité d'eau et on épuise trois fois à l'éther. Finalement, on rectifie l'acide par distillation dans le vide et on recueille la portion qui bout à 169-175° sous 55 mm. Pour 100 gr. d'éther, on obtient ainsi 27 à 30 gr. d'acide méthyllévulique, soit un rendement de 70 à 75 0/0 du rendement théorique. L'acide possède une légère fluorescence bleue verdâtre, il fournit assez difficilement une semicarbazone qui fond à 197° lorsqu'on plonge le tube qui la renferme dans un bain chauffé à cette température.

La fixation de l'acide cyanhydrique sur l'acide méthyllévulique, fournit les nitriles cis et trans $\alpha\beta$ -diméthylglutolactoniques racémiques.



On opère de la manière suivante : on pulvérise 30 gr. de cyanure de potassium pur que l'on place dans un ballon avec 50 gr. d'eau; on plonge le ballon dans la glace puis on y laisse tomber goutte à goutte, en agitant fréquemment, une dissolution de 50 gr. d'acide méthyllévulique dans 15 gr. d'eau. On laisse en contact pendant 24 heures. Le ballon étant toujours maintenu dans la glace, on y

verse alors peu à peu 60 gr. d'acide chlorhydrique concentré puis on laisse encore reposer pendant 24 heures. Au bout de ce temps on chauffe 10 minutes au bain-marie pour assurer la transformation totale du nitrile alcool formé, en nitrile lactonique, puis après refroidissement, on verse dans le mélange un excès d'une solution aqueuse de carbonate de soude. Le nitrile est décanté et l'eau mère épuisée à l'éther. On obtient ainsi 39 gr. de nitrile lactonique, soit un rendement de 71 0/0. Ce nitrile est un mélange des isomères *cis* et *trans* bouillant à 144-150° sous 25 mm.

L'hydratation du nitrile s'effectue en le chauffant avec 1,5 partie d'acide chlorhydrique concentré, d'abord doucement, puis au bain-marie bouillant pendant 3 heures. Après refroidissement, on sépare le chlorhydrate d'ammoniaque par essorage, on neutralise la liqueur au moyen du carbonate de soude et on épuise à l'éther pour éliminer le nitrile non hydraté. Enfin la solution aqueuse étant acidifiée par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et le résidu est soumis à un épuisement continu au moyen de l'éther. Par distillation du solvant, on obtient un mélange des acides *cis* et *trans* $\alpha\beta$ -diméthylglutolactoniques racémiques.

Dans ce mélange, abandonné à lui-même pendant quelques jours, se déposent des cristaux qu'on essore. Ces cristaux constituent l'isomère *trans*, on les purifie par cristallisation dans le benzène additionné d'alcool absolu, ou dans le chloroforme. L'acide *trans* $\alpha\beta$ -diméthylglutolactonique fond à 142°; il est très peu soluble dans le benzène froid, plus soluble dans le chloroforme et facilement soluble dans l'eau, d'où il se dépose en très gros cristaux. (*Analyse* : substance, 0^{gr},3162; CO², 0^{gr},6160; H²O, 0^{gr},1796; — soit en centièmes : C, 53.13; H, 6.31 — calculé : C, 53.16; H, 6.31).

Le sel ammoniacal, traité par l'acétate de plomb donne un précipité qui cristallise de la solution aqueuse bouillante en longues aiguilles anhydres fusibles à 212-214°. (*Analyse* : substance, 0^{gr},6934; SO⁴Pb, 0^{gr},3965 — soit en centièmes : Pb, 39.00; calculé, 39.60).

Le liquide sirupeux où a cristallisé l'acide *trans* constitue l'isomère *cis*; pour isoler ce dernier à l'état pur, on dissout le produit brut dans l'eau et on y ajoute un excès de carbonate de plomb. Le sel obtenu est soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'acétone et l'eau; il se scinde alors en une faible fraction fusible à 211-214°, correspondant à l'isomère *trans* et une fraction fondant à 140-145° qui dérive de l'isomère *cis*.

Le sel de plomb de l'acide *cis* est très nettement caractérisé par le fait qu'il renferme une molécule d'eau de cristallisation. (*Analyse* :

substance, 0^{sr},8625; H²O, 0^{sr},0290 — soit en centièmes : H²O, 3.35; calculé : 3.40).

Ce sel fond dans son eau de cristallisation à 140-145°; anhydre, il fond à 181-183°. Sa décomposition par l'hydrogène sulfuré donne l'acide cis $\alpha\beta$ -diméthylglutolactonique. Cet acide est liquide; il bout à 193-195° sous 15 mm. (*Analyse* : substance, 0^{sr},2637; CO², 0^{sr},5177; H²O, 0^{sr},1574 — soit en centièmes : C, 53.54; H, 6.63 — calculé : C, 53.16; H, 6.31).

Enfin, la nature de l'isomérisation entre les acides cis et trans a été démontrée par transformation du premier dans le second. Les meilleurs résultats s'obtiennent en chauffant l'isomère cis avec de la quinoléine et un peu d'eau à 180°, en tubes scellés pendant 6 heures.

L'acide régénéré se prend peu à peu en une masse cristalline. Ces cristaux, séchés sur une plaque poreuse, puis purifiés par cristallisation dans le chloroforme fondent à 142-143°; d'autre part, ils donnent un sel de plomb anhydre fondant à 212-214°; on a donc transformé dans cette réaction l'isomère cis en isomère trans. D'autres agents déterminent la même isomérisation; tel est par exemple l'acide chlorhydrique, mais, dans ce cas, une grande partie de l'acide est détruite et l'on constate à l'ouverture du tube une forte pression d'acide carbonique.

(Faculté des sciences de Lille.)

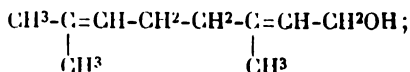
N° 170. — Sur l'évolution des composés terpéniques dans le géranium; par M. Eug. CHARABOT.

J'ai montré déjà les relations qui existent entre les phénomènes spécifiques des deux principales phases de la végétation et les processus suivant lesquels les composés terpéniques se transforment dans la plante, lorsque ces composés sont : des terpènes, des alcools (à l'état libre et à l'état d'éthers composés) et les cétones correspondantes coexistant dans les végétaux.

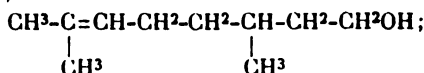
Je me propose maintenant d'étendre le problème au cas d'une huile essentielle, celle de géranium, qui renferme : deux alcools terpéniques (et leurs éthers), ainsi qu'une cétone ne correspondant, d'une façon immédiate, à aucun de ces deux alcools.

Les composés alcooliques contenus dans l'essence de géranium sont :

1° Le géraniol,



2° Un alcool,



qui ne diffère du géraniol que par 2 atomes d'hydrogène à la place d'une double liaison. Cet alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ est appelé rhodinol par MM. Barbier et Bouveault. Tiemann le considérait comme identique avec le citronellol provenant de l'hydrogénation de l'aldéhyde contenue dans l'essence de citronelle, mais un récent travail de M. Bouveault (1) est venu montrer que ces deux alcools, rhodinol et citronellol, sont en réalité distincts.

Le constituant cétonique de l'essence de géranium est, d'après M. Monnet (2), identique avec la menthone, $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, contenue dans l'essence de menthe indigène.

Les produits sur lesquels a porté mon étude ont été récoltés dans le midi de la France. Les plantes qui ont servi à leur préparation n'avaient atteint leur maturité complète que vers le 15 septembre.

Un premier échantillon a été préparé vers le 18 juillet avec des plantes vertes. Le rendement a été de 0,0323 0/0.

Le 21 août, des plantes encore vertes, coupées dans le même champ, ont fourni un second échantillon d'huile essentielle, avec un rendement de 0,0480 0/0.

Les deux produits ainsi préparés possédaient les constantes physiques suivantes :

	Densité à 15°.	Pouvoir rotal. ($t = 100^{\circ}\text{mm}$).
Produit récolté le 18 juillet.....	0,897	-10°
Produit récolté le 21 août.....	0,899	$-10^{\circ}16'$

La densité et le pouvoir rotatoire augmentent donc pendant la végétation.

Acides libres. — L'essence de géranium renferme des proportions notables d'acides libres (3). J'ai effectué le dosage de ces acides libres dans les deux essences préparées dans les conditions indiquées et obtenu les résultats que voici :

	Produit récolté le 18 juillet.	Produit récolté le 21 août.
Poids d'essence.....	2 ^{re} , 934	2 ^{re} , 932
Potasse consommée.....	4 ^{re} , 6	4 ^{re} , 3
Coefficient de saturation (4).....	13,8	41,0

(1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 458 et 463.

(2) MONNET, *Brevet pour la préparation du « rhodinol »*.

(3) JEANCAUD et SATIE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 37.

(4) Nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour neutraliser 1 gr. d'huile essentielle.

On voit que l'*acidité diminue pendant la maturation de la plante.*

Ethers. — Il conviendra ici de retrancher du coefficient de saponification trouvé, le coefficient de saturation des acides; c'est seulement la différence entre ces deux nombres qui correspond à la teneur vraie en éthers :

Produit récolté le 18 juillet.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} , 750	2 ^{gr} , 848	"
Potasse demi-normale consommée.....	5 ^{cc} , 6	5 ^{cc} , 9	"
Coefficient de saponification total.....	57,1	58,0	57,5
Coefficient de saponification des éthers..	"	"	13,7
Éthers (calc. en acétate de géranyle) 0/0.	"	"	4,8
Éthers (calc. en tiglate de géranyle) 0/0.	"	"	5,8
Alcools combinés (calc. en C ¹⁰ H ¹⁸ O) 0/0..	"	"	3,8

Produit récolté le 21 août.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} , 328	3 ^{gr} , 170	"
Potasse demi-normale consommée.....	5 ^{cc} , 4	7 ^{cc} , 3	"
Coefficient de saponification total.....	64,8	64,5	64,6
Coefficient de saponification des éthers..	"	"	23,6
Éthers (calc. en acétate de géranyle) 0/0.	"	"	8,3
Éthers (calc. en tiglate de géranyle) 0/0.	"	"	10,0
Alcools combinés (calc. en C ¹⁰ H ¹⁸ O) 0/0..	"	"	7,8

Ces analyses montrent que, *comme dans tous les cas passés en revue dans mes précédents mémoires sur la question, l'essence de géranium s'enrichit en éthers pendant la végétation et au fur et à mesure que la proportion des acides libres diminue.*

Il était intéressant de rechercher ce que devient le pouvoir rotatoire de l'essence lorsqu'on neutralise les acides et qu'on saponifie les éthers.

A cet effet, les deux produits ont été soumis à l'ébullition avec la potasse alcoolique, puis entraînés par un courant de vapeur d'eau :

	Pouvoir rotatoire final.	Abaissement.
Produit (I).....	—5° 25'	4° 32'
Produit (II).....	—6° 34'	3° 42'

L'abaissement le plus notable est celui subi par le pouvoir rotatoire de l'essence extraite au premier stade de la végétation.

Alcools (géraniol et rhodinol). — Le dosage des alcools par acétylation et saponification successives a fourni les résultats que voici :

Produit récolté le 18 juillet.

	1 ^{re} acétyl.	2 ^e acétyl.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} ,567	3 ^{gr} ,312	"
Potasse demi-normale consommée.....	19 ^{cc} ,2	23 ^{cc} ,9	"
Coefficient de sap. du produit acétylé....	209,4	208,3	208,8
Teneur en éthers du produit acétylé 0/0..	"	"	73,1
Alcool libre dans l'essence prim. 0/0....	"	"	64,0
Alcool total 0/0.....	"	"	67,8

Produit récolté le 21 août.

	1 ^{re} acétyl.	2 ^e acétyl.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} ,322	3 ^{gr} ,111	"
Potasse demi-normale consommée.....	17 ^{cc} ,8	23 ^{cc} ,6	"
Coefficient de sap. du produit acétylé....	214,6	212,4	213,5
Teneur en éther du produit acétylé 0/0...	"	"	74,7
Alcool libre dans l'essence prim. 0/0....	"	"	62,1
Alcool total 0/0.....	"	"	68,6

On voit que, pendant la végétation, la proportion d'alcool total augmente légèrement et la quantité d'alcool libre diminue, mais moins que ne le comporte l'enrichissement en éthers, de sorte que, au cours de l'éthérification, qui s'effectue ici sans déshydratation une nouvelle quantité d'alcool prend naissance.

Menthone. — Le dosage de la menthone peut être effectué comme je l'ai indiqué précédemment (1). Les résultats obtenus, qui sont exacts lorsqu'on opère sur l'essence de menthe, sont trop faibles dans le cas que j'examine en ce moment, sans doute à cause de la destruction d'une certaine quantité de géraniol. Toutefois, la méthode est suffisante pour le but que je poursuis et qui consiste simplement à rechercher, parmi les substances étudiées, celle qui renferme le plus de menthone, à condition, bien entendu, d'opérer exactement dans les mêmes conditions.

J'indique ci-dessous les résultats de mes analyses :

	Essence récoltée le 18 juillet.	Essence récoltée le 21 août.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée....	1 ^{gr} ,974	3 ^{gr} ,131
Potasse demi-normale consommée.....	14 ^{cc} ,6	22 ^{cc} ,45
Coefficient de saponification (nouveau)....	207,1	209,7
Coefficient de saponification (ancien).....	208,8	213,5
Menthone.....	"	"

Ces nombres, sans signification absolue, montrent cependant que les échantillons examinés, qui avaient été préparés avec des plantes vertes, ne renferment pas, ou plutôt, ne pouvaient contenir que de faibles quantités de menthone. En présence de résultats

(1) Voy. Eug. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 470.

semblables, il était nécessaire d'appliquer la même méthode de dosage à un produit provenant de la même récolte, mais préparé après la floraison et la maturation complète des plantes. J'ai obtenu alors les résultats que voici :

Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	1 ^{er} , 476
Potasse demi-normale consommée.....	10 ^{cc} , 5
Coefficient de saponification.....	200,0
Coefficient de saponification corresp. à la menthone.	13,1
Menthone 0/0.....	3,6

On peut donc conclure que, dans ce cas encore, *le constituant cétonique prend naissance principalement à l'époque où la plante possède la plus grande activité respiratoire*. Le résultat est donc le même que lorsqu'il s'agit de cétones ou d'aldéhydes existant, dans la plante considérée, à côté des alcools correspondants ou bien succédant à ces alcools au cours de la végétation.

Extraction et examen des portions alcooliques. — Pour extraire les portions alcooliques des essences de géranium, j'ai appliqué la méthode de M. Haller. Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est un peu différent de celui qu'ont proposé MM. Erdmann et Huth (1). En voici la description : on chauffe au bain-marie, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce qu'on obtienne une masse à peu près homogène :

Essence saponifiée.....	100 parties
Anhydride phtalique pulvérisé.....	70 —

Cette opération doit durer environ 45 minutes. Les sels alcalins des éthers phtaliques acides du géraninol et du rhodinol sont solubles dans les alcalis étendus et insolubles dans les alcalis concentrés. En traitant le produit de la réaction par une lessive concentrée de soude, on élimine l'anhydride phtalique en excès qui se dissout en passant à l'état de phtalate de sodium, tandis que les savons de soude des éthers phtaliques se précipitent sous la forme d'une huile épaisse qu'on décante et qu'on additionne d'eau. Les savons se dissolvent, tandis que les parties de l'huile essentielle non combinées avec l'anhydride phtalique surnagent. On les élimine par un ou deux lavages à l'éther. A la liqueur aqueuse limpide on ajoute une lessive de soude concentrée, de façon à précipiter les éthers phtaliques acides sous forme de savons de soude, on recueille l'huile qui se réunit à la surface du liquide, on la dissout dans l'alcool, on ajoute un peu de soude et l'on chauffe le tout au bain-marie pendant une demi-heure.

(1) ERDMANN et HUTH, *Jour. f. prakt. Ch.* (2), t. 58 p. 1.

Les alcools mis en liberté sont précipités par l'eau et purifiés par entraînement à la vapeur.

En opérant ainsi sur 15 gr. de chacune des deux essences saponifiées, j'ai obtenu :

	Poids des alcools extraits.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).
Produit récolté le 18 juillet.....	7,5 ^{gr}	—1°32'
Produit récolté le 21 août.....	7,2	—2°12'

La portion alcoolique de l'essence de géranium étant constituée presque exclusivement par un mélange de géraniol, qui est inactif, et de rhodinol, qui est lévogyre, le produit le plus fortement actif devait aussi être le plus riche en rhodinol.

Pour vérifier si le rapport entre la proportion de géraniol et celle de rhodinol varie, pendant la végétation, comme paraissent l'indiquer les pouvoirs rotatoires des portions alcooliques, j'en ai isolé le rhodinol à l'aide du procédé décrit par Tiemann et Schmidt (1). En partant de 7 gr. de chacun des deux mélanges alcooliques, j'ai obtenu :

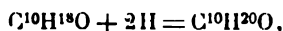
Avec l'essence récoltée le 18 juillet.....	1,23 de rhodinol
Avec l'essence récoltée le 21 août.....	1,97 —

Ces observations concordent pour montrer que *la proportion de rhodinol par rapport à celle de géraniol augmente pendant la végétation.*

Conclusions. — Les faits que je viens d'établir étant connus, il convient de les envisager dans leur ensemble et parallèlement avec les relations qui existent entre les divers composés terpéniques dont j'ai eu, dans ce mémoire, à étudier les variations.

A mesure que la plante mûrit, la proportion des acides libres diminue et celle des éthers augmente rapidement; ce sont là, d'ailleurs, des observations tout à fait générales qui montrent bien que les éthers prennent naissance par l'action des acides sur les alcools.

Quant à la portion alcoolique de l'essence, elle s'enrichit en rhodinol. Peut-on en conclure que cet enrichissement s'effectue aux dépens du géraniol? Cela me paraîtrait encore téméraire. Toutefois, cette transformation du géraniol en rhodinol, d'après l'équation :



paraît assez vraisemblable, d'autant plus qu'elle s'effectuerait dans les parties vertes de la plante qui, on le sait, constituent des milieux

(1) TIEMANN et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. 29, p. 403.

très réducteurs. Cette hypothèse concorderait donc à la fois avec les observations d'ordre chimique que j'ai faites, et avec les données physiologiques que nous possédons. D'ailleurs, le passage du géraniol au rhodinol a pu être réalisé *in vitro* par Tiemann (1).

Enfin, les relations existant entre les composés de la série du menthol et ceux du groupe du rhodinol permettant de concevoir la formation de la menthone aux dépens de ce dernier alcool. MM. Barbier et Bouveault (2) et, plus récemment M. Bouveault (3), ont démontré, en effet, que la menthone gauche prend naissance par oxydation du rhodinol et par isomérisation spontanée du rhodinol.

Ces faits, rapprochés de mes observations sur les tendances que possèdent les composés terpéniques à s'oxyder dans la plante, montrent bien que le rhodinol s'oxyde pendant la végétation pour donner naissance au rhodinol qui se transforme ensuite spontanément en menthone. D'ailleurs, cette cétone se forme surtout lors de la floraison, époque à laquelle la quantité d'oxygène fixée par les tissus devient notable.

Ainsi, le fait que les aldéhydes et les cétones prennent naissance notamment dans les organes susceptibles de fixer énergiquement l'oxygène apparaît avec une généralité suffisante.

Je citerai encore, à l'appui de cette thèse, une intéressante observation faite par les chimistes de MM. Schimmel et C^{ie} (4), sur l'huile essentielle de *carum carvi* L. Cette huile essentielle renferme principalement : un terpène C¹⁰H¹⁶, le *limonène*, et une cétone C¹⁰H¹⁴O, la *carvone*. Cette cétone peut, d'ailleurs, facilement s'obtenir en partant du limonène. Une huile essentielle extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renfermait ni limonène ni carvone; une essence provenant de plantes en fleurs contenait des proportions notables de limonène et déjà une certaine quantité de carvone; enfin, dans une huile essentielle retirée de plantes à un degré de développement très avancé, c'était la carvone qui dominait.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

(1) TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 31, p. 2899.

(2) BARRIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. 122, p. 674 et 795.

(3) BOUVEAULT, *loc. cit.*

(4) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, oct. 1896, p. 24.

Le Gérant : PIERRE AUGER.

For
USE IN LIBRARY
ONLY
DO NOT REMOVE
FROM LIBRARY

CHEMISTRY

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

X

